N° d'ordre A.O. 9 434

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
D'AIX-MARSEILLE
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Richard LAI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDROFORMYLATION ET DES REACTIONS APPARENTEES DANS LE DOMAINE DES OLEFINES FONCTIONNELLES

Soutenue le 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J.	METZGER		*Président*
M.	NAUDET		*Examinateurs*
D.	LEFORT		
E.	UCCIANI		
B.	FELL	Université d'Aix-la-Chapelle	
P.	PINO	Université de Zürich	

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE ET DES SCIENCES
D'AIX-MARSEILLE
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Richard LAI

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDROFORMYLATION ET DES REACTIONS APPARENTEES DANS LE DOMAINE DES OLEFINES FONCTIONNELLES

Soutenue le 1974 devant la Commission d'Examen

MM. J.	METZGER		*Président*
M.	NAUDET		*Examinateurs*
D.	LEFORT		
E.	UCCIANI		
B.	FELL	Université d'Aix-la-Chapelle	
P.	PINO	Université de Zürich	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE

ET DES SCIENCES

D'AIX-MARSEILLE

Président : C. DEBBASCH

Vice-Présidents : M. DUSSARDIER

J. METZGER

FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

PROFESSEURS

MM.	P. ROUARD	Physique générale
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	J. METZGER	Chimie
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	P. QUEZEL	Botanique
	F. TESSIER	Géologie générale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale

MM.	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
	A. PONS	Botanique
	J.P. DAVID	Physique
	J.C. MAIRE	Chimie
	R. PETIT	Physique
	G. RASIGNI	Physique
	B. WAEGELL	Chimie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie
MM.	J. CABANE	Chimie
	R. GARRON	Physique expérimentale
	M. GILLET	Physique
	C. ROMAN	Physiologie animale
	S. MARTINUZZI	Physique
	J. GIUDICELLI	Biologie animale
	P. NEVILLE	Biologie végétale
	G. PEIFFER	Chimie I.U.T.
	J.L. CHEVALIER	Chimie I.U.T.
	R. BEDOS	Physique I.U.T.
	J. VALLIER	Physique I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H. PATIN	Chimie
	L. VICENTE	Biologie animale
	G. NOAT	Physiologie végétale
	F. BIQUARD	Physique I.U.T.

A mes parents

en témoignage de

ma profonde affection

A Monsieur E. UCCIANI
en témoignage d'amitié
et de reconnaissance

La réalisation de ce mémoire doit beaucoup à tous ceux qui m'ont conseillé et guidé ; qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement :

Monsieur le Professeur M. NAUDET, qui m'a accueilli dans son Laboratoire et m'a orienté vers l'objet du présent travail. Sa bienveillante attention et les conseils qu'il m'a prodigués ont toujours été de puissants stimulants.

Monsieur E. UCCIANI, Maître de Recherche au C.N.R.S., mon Directeur de Thèse, qui m'a initié à la recherche depuis mon entrée au Laboratoire. Son aide inestimable m'a permis de conduire ce travail jusqu'à son terme.

Monsieur le Professeur J. METZGER, qui a accepté de présider mon Jury de Thèse. Sa présence est pour moi un grand honneur, son enseignement et son exemple m'ont profondément influencé dans le choix de ma carrière.

Monsieur D. LEFORT, Maître de Recherche au C.N.R.S., mon parrain auprès du C.N.R.S. Qu'il veuille bien trouver ici, le témoignage de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et le temps qu'il m'a consacré ces dernières années.

Monsieur le Professeur B. FELL, de l'Université d'Aix-La-Chapelle (Allemagne Fédérale), qui a accepté de se déplacer pour juger ce mémoire et dont la présence m'honore au plus haut point.

Monsieur le Professeur P. PINO de l'Université de Zürich (Suisse), qui a accepté de juger ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je prie Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'attribution des allocations qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier l'US Department of Agriculture pour l'aide matérielle qu'il m'a accordée pendant trois années.

Je voudrais que Madame et Monsieur A. ULDRY ainsi que Mademoiselle J. DE BONIS, soient assurés de toute ma gratitude pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans la réalisation matérielle de ce mémoire.

Je ne saurais nommer tous mes camarades et tous ceux à qui je dois beaucoup, aussi bien pour l'ambiance qu'ils ont su créer en travaillant à mes côtés, que pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

" ... il n'existe pas une catégorie de sciences auxquelles on puisse donner le nom de sciences appliquées. Il y a la science et les applications de la science ... "

Louis PASTEUR

SOMMAIRE

PREAMBULE 1

INTRODUCTION GENERALE 3

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE L'HYDROFORMYLATION ET DES REACTIONS APPARENTEES DANS LE DOMAINE DES OLEFINES FONCTIONNELLES A LONGUE CHAINE 10

INTRODUCTION 11

CHAPITRE I - Hydroformylation de l'oléate de méthyle - Etude générale de la réaction et des produits formés 14

I.- Mise au point expérimentale de la réaction 14

A.- Appareillage 14

B.- Description d'une réaction 16

C.- Nature des produits de la réaction 18

D.- Elimination du cobalt 21

E.- Etablissement de la composition des produits de la réaction 23

F.- Etude des précurseurs catalytiques 24

II.- Influence des variables expérimentales sur l'orientation de la réaction 25

A.- Influence de la pression 27

B.- Influence de la température 30

C.- Influence des pressions partielles de CO et H_2 35

D.- Influence de la concentration en cobalt 38

E.- Influence des solvants 41

F.- Evolution de la réaction en fonction du temps 41

G.- Conclusion 45

CHAPITRE II - Etude des phénomènes d'isomérisation 47

1°/ Migration d'hydrogène [1,3] 50

2°/ Echange allylique [1,3] 51

3°/ Addition - élimination [1,2] 53

I.- Mise en évidence des phénomènes d'isomérisation dans le cas de l'oléate de méthyle 55

II.- Isomérisations de l'oléate de méthyle au cours de l'hydroformylation 56

A.- Etude des isomérisations en fonction du temps 56

1/ Identification et détermination des isomères 57

2/ Résultats 61

B.- Recherche de l'origine des isomérisations 63

1/ Cas du dicobaltoctacarbonyle 63

2/ Cas de l'hydrocobalttétracarbonyle 66

3/ Cas de l'acétate de cobalt 67

III.- Orientation et contrôle de l'isomérisation de position dans les longues chaînes oléfiniques 68

A.- Influence de la nature du groupement fonctionnel 69

1/ Cas du carbure 69

2/ Cas de l'acide et du nitrile 70

3/ Cas de l'alcool 72

4/ Discussion 74

B.- Influence de la structure de la chaîne 75

1/ Préparation des deux isomères de départ 75

2/ Détermination des isomères de position 77

3/ Résultats de l'isomérisation 77

4/ Interprétation 78

IV.- Distribution des aldéhydes isomères dans les produits d'hydroformylation de l'oléate de méthyle 85

A.- Situation du problème 86

B.- Synthèse d'échantillons authentiques 87

C.- Etude chromatographique 88

D.- Etude des spectres de masse 91

1/ Isomères purs 91

2/ Spectre du mélange des 11 isomères 96

E.- Application à l'étude de la distribution des isomères dans les produits d'hydroformylation de l'oléate de méthyle 101

1/ Produits d'hydroformylation par $Co_2(CO)_8$ 101

2/ Produits d'hydroformylation par Rh/alumine 104

F.- Distribution des isomères dans les produits d'hydroformylation de l'octadécène-2 oate de méthyle 109
1/ Synthèse du trans-octadécène-2 oate de méthyle 109
2/ Produit d'hydroformylation par $Co_2(CO)_8$ 109
3/ Produit d'hydroformylation par $Rh-Ph_3P$ 111
G.- Conclusion 112

CHAPITRE III - Extension de la réaction d'hydroformylation à d'autres oléfines fonctionnelles à longue chaîne 114

I.- Produits résultants de l'hydroformylation du carbure, de l'alcool et du nitrile 115
A.- Aldéhydes et dérivés 115
1/ Diméthylacétal 116
2/ Diméthylacétal-alcool 116
3/ Diméthylacétal-nitrile 117
4/ Ethers vinyliques 117
B.- Acides et dérivés 118
1/ Acide 118
2/ Acide-alcool 118
3/ Acide-nitrile 119
C.- Alcools et dérivés 119
1/ Alcool 119
2/ Diol 120
3/ Alcool-nitrile 120

II.- Hydroformylation des amines éthyléniques 121
1/ Réaction de l'amino-1 octadécène-9 dans les conditions normales de l'hydroformylation 122
2/ Réactions des amines éthyléniques avec $Co_2(CO)_8$, sous pression de CO à température élevée. 123
3/ Réactions des amines éthyléniques avec $Co_2(CO)_8$ à pression normale de CO et basse température 126
a/ Amine primaire 126
b/ Amine secondaire 127
c/ Amine tertiaire 127
4/ Discussion 127
a/ Origine du sel 128
b/ Structure du complexe évolutif 129

DEUXIEME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDROFORMYLATION ET DES REACTIONS APPARENTEES DANS LE DOMAINE DES ESTERS α,β-ETHYLENIQUES ET DES ALKENYLBENZENES 133

INTRODUCTION 134

CHAPITRE I - Hydroformylation des esters α,β-éthyléniques 136

I.- Hydroformylation du crotonate de méthyle 138
1/ Préparation du crotonate de méthyle 139
2/ Résultats de l'hydroformylation 139
3/ Discussion 141
4/ Caractérisation des produits de la réaction 142

II.- Hydroformylation du diméthyl-3,3 acrylate de méthyle 144
1/ Préparation du diméthyl-3,3 acrylate de méthyle 145
2/ Résultats de l'hydroformylation 145
3/ Application à quelques synthèses 148
a) Préparation du méthyl-3 hydroxy-5 pentanoate de méthyle et du méthyl-3 pentanolide-5 148
b) Préparation du méthyl-3 pentanediol-1,5 149
4/ Caractérisation des produits de la réaction 149

III.- Hydroformylation du tiglate de méthyle 151
1/ Préparation du tiglate de méthyle 152
2/ Résultats de l'hydroformylation 152
3/ Discussion 154
4/ Caractérisation des produits de la réaction 155

IV.- Hydroformylation du cinnamate de méthyle 157
1/ Préparation du cinnamate de méthyle 157
2/ Résultats de l'hydroformylation 157
3/ Discussion 159
4/ Caractérisation des produits de la réaction 159

V.- Hydroformylation du β-méthyl cinnamate d'éthyle 160
1/ Préparation du β-méthyl cinnamate d'éthyle 160
2/ Résultats de l'hydroformylation 161
3/ Discussion 161
4/ Caractérisation des produits de la réaction 161

VI.- Hydroformylation du phényl-3 butène-3 oate d'éthyle 163
1/ Préparation du phényl-3 butène-3 oate d'éthyle 163
2/ Résultats de l'hydroformylation 164
3/ Discussion 164

VII.- Hydroformylation du diphényl-3,3 acrylate d'éthyle 164
1/ Préparation du diphényl-3,3 acrylate d'éthyle 166
2/ Résultats de l'hydroformylation 166
3/ Caractérisation du produit de la réaction 168

VIII.- Discussion Générale 168

CHAPITRE II - Hydroformylation d'alkénylbenzènes 175

I.- Etude de l'hydroformylation du couple trans-propénylbenzène-allylbenzène 176
A.- Hydroformylation du trans-propénylbenzène 176
1/ Préparation du trans-propénylbenzène 176
2/ Résultats de l'hydroformylation 177
a/ Hydroformylation en présence de $Co_2(CO)_8$ 177
b/ Hydroformylation en présence de Rh/alumine 177
3/ Discussion 177
4/ Caractérisation des produits de la réaction 180
B.- Hydroformylation de l'allylbenzène 181
1/ Préparation 182
2/ Résultats de l'hydroformylation 182
a/ Hydroformylation par $Co_2(CO)_8$ 183
b/ Hydroformylation en présence de Rh/alumine 183
3/ Influence de coordinats du groupe Va sur l'hydroformylation de l'allylbenzène par le rhodium 187
4/ Influence des conditions opératoires sur l'orientation de l'hydroformylation de l'allylbenzène : Etude de la réaction par la méthode des surfaces de réponses 191
a/ Principe général de la méthode 191
b/ Procédés et résultats 192
c/ Discussion 195

5/ Discussion Générale 196
a/ Catalyse par $Co_2(CO)_8$ 196
b/ Catalyse par Rh/alumine 199
6/ Caractérisation des produits de la réaction 200

II.- Hydroformylation du styrène 202
1/ Préparation du styrène 203
2/ Résultats de l'hydroformylation 203
3/ Discussion 203
4/ Caractérisation des produits de la réaction 205

III.- Hydroformylation de l'α-méthylstyrène 206
1/ Préparation de l'α-méthylstyrène 206
2/ Résultats de l'hydroformylation 206
3/ Caractérisation des produits de la réaction 208

IV.- Hydroformylation de l'isobuténylbenzène 208
1/ Préparation de l'isobuténylbenzène 209
2/ Résultats de l'hydroformylation 209
3/ Caractérisation des produits de la réaction 211

V.- Hydroformylation de phénylbutènes isomères 212
A.- Hydroformylation du phényl-2 butène-2-(E) 213
1/ Préparation du phényl-2 butène-2-(E) 213
2/ Résultats de l'hydroformylation 214
3/ Caractérisation des produits de la réaction 216
B.- Hydroformylation de l'α-éthylstyrène 220
1/ Préparation de l'α-éthylstyrène 220
2/ Résultats de l'hydroformylation 220
3/ Discussion 221
C.- Hydroformylation du phényl-3 butène-1 223
1/ Préparation du phényl-3 butène-1 223
2/ Résultats de l'hydroformylation 223
3/ Discussion 225

VI.- Hydroformylation du diphényl-1,1 propène 226
1/ Préparation du diphényl-1,1 propène 226
2/ Résultats de l'hydroformylation 226
3/ Caractérisation des produits formés 228

VII.- Discussion Générale 229

CHAPITRE III - Etude de l'influence de la géométrie de l'oléfine sur la sélectivité de l'hydroformylation, et étude de la stéréochimie de l'addition 235

I.- Hydroformylation de l'angélate de méthyle 238
1/ Préparation de l'angélate de méthyle 238
2/ Résultats de l'hydroformylation 239
3/ Discussion 239

II.- Hydroformylation du phényl-2 butène-2-(Z) 241
1/ Préparation du phényl-2 butène-2-(Z) 241
2/ Résultats de l'hydroformylation 241
3/ Discussion 243

III.- Hydroformylation du cis-propénylbenzène 256
1/ Préparation du cis-propénylbenzène 256
2/ Résultats de l'hydroformylation 256
3/ Discussion 258

CONCLUSION 259

PARTIE EXPERIMENTALE 263

- Techniques générales 264
- Première partie 269
- Deuxième partie 273

BIBLIOGRAPHIE 282

PREAMBULE

Le présent mémoire comporte deux parties distinctes, chacune formant un tout et ne paraissant pas avoir de lien avec l'autre. En fait, ce n'est qu'apparent puisque le dénominateur commun à ces deux parties est l'étude d'une même réaction mais sur des composés différents et dans une optique différente.

La première partie de ce travail a été réalisée pour l'essentiel, dans le cadre d'un contrat avec l'US Department of Agriculture, Agricultural Research Service. L'objectif consistait à transformer l'acide oléique, constituant majoritaire de nombreux corps gras naturels, en nouveaux produits valorisables. Pour cela, nous avons choisi la voie de l'hydroformylation. Il nous a fallu adapter cette réaction, en étudier tous les aspects pratiques, et nécessairement, remonter jusqu'à l'interprétation des phénomènes observés. Une somme importante de résultats avait été réunie lorsqu'il nous a fallu interrompre nos travaux pour diverses raisons, dont l'échéance du contrat.

Nous avons pu reprendre ce sujet grâce au Centre National de la Recherche Scientifique. Mais le secteur frontière de la chimie auquel appartient la catalyse homogène, dont l'hydroformylation, ayant considérablement évolué en quelques années, notre optique s'est trouvée modifiée et nous avons cherché à approfondir les résultats plutôt qu'à les multiplier. Très rapidement nous avons constaté qu'il serait difficile, si ce n'est impossible, de rendre compte de tous les phénomènes observés, en demeurant dans le domaine des longues chaînes aliphatiques.

Par étapes nous avons simplifié les modèles d'étude jusqu'à parvenir à des oléfines qui n'ont pratiquement plus rien de commun avec les acides gras.

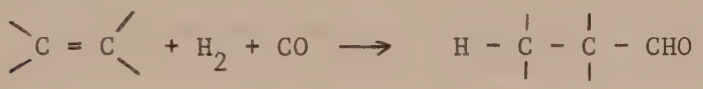
Le comportement de ces composés et les résultats auxquels ils nous ont conduit sont traités dans la deuxième partie. Les structures auxquelles nous nous sommes adressé ne sont en fait plus simples qu'en apparence, et de nouvelles questions ont surgi, qui nous avaient échappé jusqu'alors. Il nous est apparu qu'en procédant méthodiquement nous parviendrions peut-être à établir des relations entre la structure de l'oléfine et la réactivité des complexes catalytiques, ce qui constituerait une approche expérimentale au problème actuel de l'activation sélective.

Notre principal objectif consistait en quelque sorte à savoir de quel composé insaturé il convenait de partir, et comment il fallait procéder, pour parvenir en une seule étape, et de façon économique, à un aldéhyde quelconque de structure donnée.

INTRODUCTION GENERALE

L'hydroformylation ou synthèse OXO est un procédé de préparation industrielle des aldéhydes à partir des oléfines, appliqué depuis une trentaine d'années.

La réaction consiste à fixer par catalyse homogène l'oxyde de carbone et l'hydrogène sur une double liaison pour conduire à un aldéhyde à un atome de carbone de plus :



La découverte du procédé remonte à 1930. Elle est due à des chercheurs américains du Bureau of Mines qui, en étudiant le procédé FISCHER-TROPSCH, ont mis en évidence la formation de produits oxygénés au cours d'une réaction entre l'oxyde de carbone, l'hydrogène et l'éthylène, sur un catalyseur au cobalt.

Il faut, cependant, attendre les travaux de ROELEN en 1938 (1, 2), pour que la réaction soit exploitée et dirigée.

La réaction s'effectue sous pression et à température élevées (100 à 300 bars, 100 à 200°C) en présence de métaux carbonyles solubles, préformés ou préparés in situ. Les plus fréquemment utilisés sont les cobaltcarbonyles.

Le procédé, qui a acquis une importance économique notable, a surtout été utilisé pour transformer les α-oléfines du pétrole en aldéhydes, puis en alcools difficilement accessibles par d'autres voies. Ces "alcools OXO" sont principalement destinés à l'industrie des surfactifs et des matières plastiques.

A titre indicatif, il faut noter que la production OXO annuelle est passée de 2000 tonnes à ses débuts à 300000 tonnes actuellement aux USA. La production mondiale qui était de l'ordre de 500000 tonnes par an il y a dix ans, connaît depuis une progression annuelle de 10 à 12%. Ces chiffres, et le nombre de brevets déposés, démontrent à eux seuls l'intérêt économique suscité par le procédé.

La synthèse OXO constitue, en effet, un exemple de catalyse homogène qui relève d'un secteur frontière de la chimie actuellement en plein essor : la chimie de coordination.

L'intérêt de cette réaction n'est pas uniquement industriel. En effet, sur le plan purement fondamental, de nombreux travaux lui ont été consacrés depuis quelques années.

Ces travaux, destinés à expliquer le mécanisme de la réaction ainsi que les réactions secondaires dont les produits de départ et les produits formés sont le siège, ont apporté une contribution non négligeable aux connaissances en chimie de coordination.

Dans les conditions normales de l'hydroformylation, le cobalt peut être utilisé pratiquement sous n'importe quelle forme, sel, oxyde ou métal.

Dans le cas où le composé mis en jeu est un sel ou l'oxyde, il y a réduction par l'hydrogène et formation de $Co^{(o)}$ qui réagit avec l'oxyde de carbone pour donner le dicobaltoctacarbonyle, $Co_2(CO)_8$, dans lequel le cobalt a un degré d'oxydation égal à zéro. $Co_2(CO)_8$ peut d'ailleurs être préparé séparément et être utilisé tel quel comme précurseur catalytique.

Il a été prouvé que le véritable catalyseur de la réaction est l'hydrure de cobalttétracarbonyle, $HCo(CO)_4$, (3).

Il se forme par action de H_2 sur $Co_2(CO)_8$:

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \longrightarrow 2\ HCo(CO)_4.$$

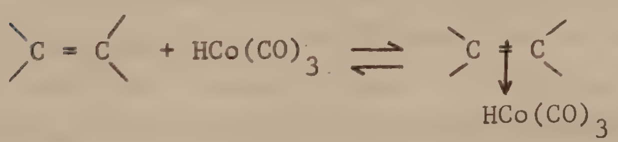
Ce complexe aux propriétés assez particulières, puisqu'il peut se comporter comme un acide fort en solution aqueuse (4) et comme un hydrure métallique dans les solvants non polaires et en phase gazeuse (5, 6, 7, 8), réagit à pression atmosphérique et température ambiante avec les oléfines, pour donner des aldéhydes comme dans le procédé catalytique (3).

La réaction de $HCo(CO)_4$ avec les oléfines (réaction stoechiométrique) a été largement étudiée et a permis d'apporter de nombreuses informations sur le mécanisme de l'hydroformylation.

A partir de l'hydrocobalttétracarbonyle il y aurait formation d'un complexe π-oléfinique avec l'oléfine. Cet intermédiaire pourrait résulter de deux processus :

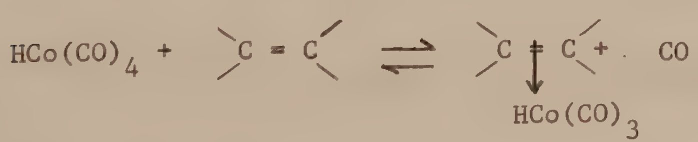
a) En deux étapes, selon un mécanisme SN_1, dans lequel $HCo(CO)_4$ se dissocierait en perdant un CO pour donner un hydrure de cobalttricarbonyle qui réagirait ensuite sur l'oléfine :

$$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons HCo(CO)_3 + CO \qquad (a)$$



(b)

b) En une étape, selon un mécanisme SN_2, dans lequel $HCo(CO)_4$ réagirait directement avec l'oléfine pour donner le complexe π-oléfinique en perdant une molécule de CO :

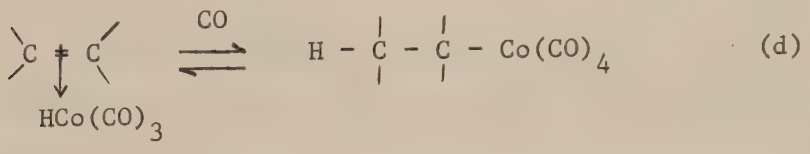


(c)

L'existence des complexes tricarbonylés a été avancée à la suite d'expériences montrant que les vitesses de réaction sont inversement proportionnelles aux pressions partielles de CO (9, 10). HECK et BRESLOW sont en faveur du mécanisme SN_1 et rejettent le mécanisme SN_2 (11). Quelques travaux sur la réaction de décomposition

de $HCo(CO)_4$ seraient également en faveur du premier mécanisme (12), de même que la réaction des phosphines avec $HCo(CO)_4$ (13).

Le complexe π-oléfinique une fois formé, évoluerait vers un complexe σ (alkylcobaltcarbonyle) :



(d)

Cet alkylcobaltcarbonyle subirait ensuite une insertion de CO et donnerait un acylcobaltcarbonyle :

(e)

ou :

(f)

La formation de ces intermédiaires, alkyl et acylcobaltcarbonyles, est une réalité. Leur présence a été détectée au cours de la réaction d'hydroformylation (14) et leur synthèse réalisée de différentes manières, par exemple, par l'action du tétracarbonylcobaltate de sodium sur des halogénures d'alkyle ou des chlorures d'acides (15, 16, 17) :

$$R\text{-}X + NaCo(CO)_4 \longrightarrow R\text{-}Co(CO)_4 + NaX$$

$$R\text{-}COX + NaCo(CO)_4 \longrightarrow R\text{-}COCo(CO)_4 + NaX$$

Le passage des alkyl aux acylcobaltcarbonyles est une réaction d'insertion de CO : le groupement acyle provient d'un CO initialement coordiné, celui de la phase gazeuse devenant un nouveau ligande de l'atome de cobalt.

La majeure partie des connaissances sur cette insertion de CO provient de l'étude des alkyl et acylmanganèsepentacarbonyles (18) :

$$CH_3\,Mn(CO)_5 + {}^{14}CO \rightleftharpoons CH_3\,COMn(CO)_4\,{}^{14}CO$$

$$CH_3\,{}^{14}COMn(CO)_5 \rightleftharpoons CH_3Mn(CO)_4\,{}^{14}CO + CO$$

En utilisant ^{13}CO, la même constatation a été faite (19).

Il a été postulé que les alkylcobaltcarbonyles sont en équilibre avec les acylcobalttricarbonyles lesquels sont en équilibre avec les acylcobalttétracarbonyles (15, 20).

L'effet inhibiteur des pressions partielles de CO élevées, peut s'expliquer par les équations (a) et (c) mais également par l'équilibre entre les acylcobalttricarbonyles très réactifs et les acylcobalttétracarbonyles qui le seraient moins (15). Il faut, cependant, reconnaître que cette hypothèse n'est pas unanimement partagée (21) et que les mécanismes avancés pour les principales étapes de la réaction d'hydroformylation sont toujours plus ou moins controversés.

L'étape finale est la formation des aldéhydes par une réaction d'hydrogénolyse des acylcobaltcarbonyles.

Il y a encore peu de temps, une controverse régnait à propos de la nature de l'agent d'hydrogénolyse, hydrogène ou hydrocobaltcarbonyle (n = 3 ou 4) :

$$H - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - COCo(CO)_n + H_2 \longrightarrow H - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - CHO + HCo(CO)_n \quad (g)$$

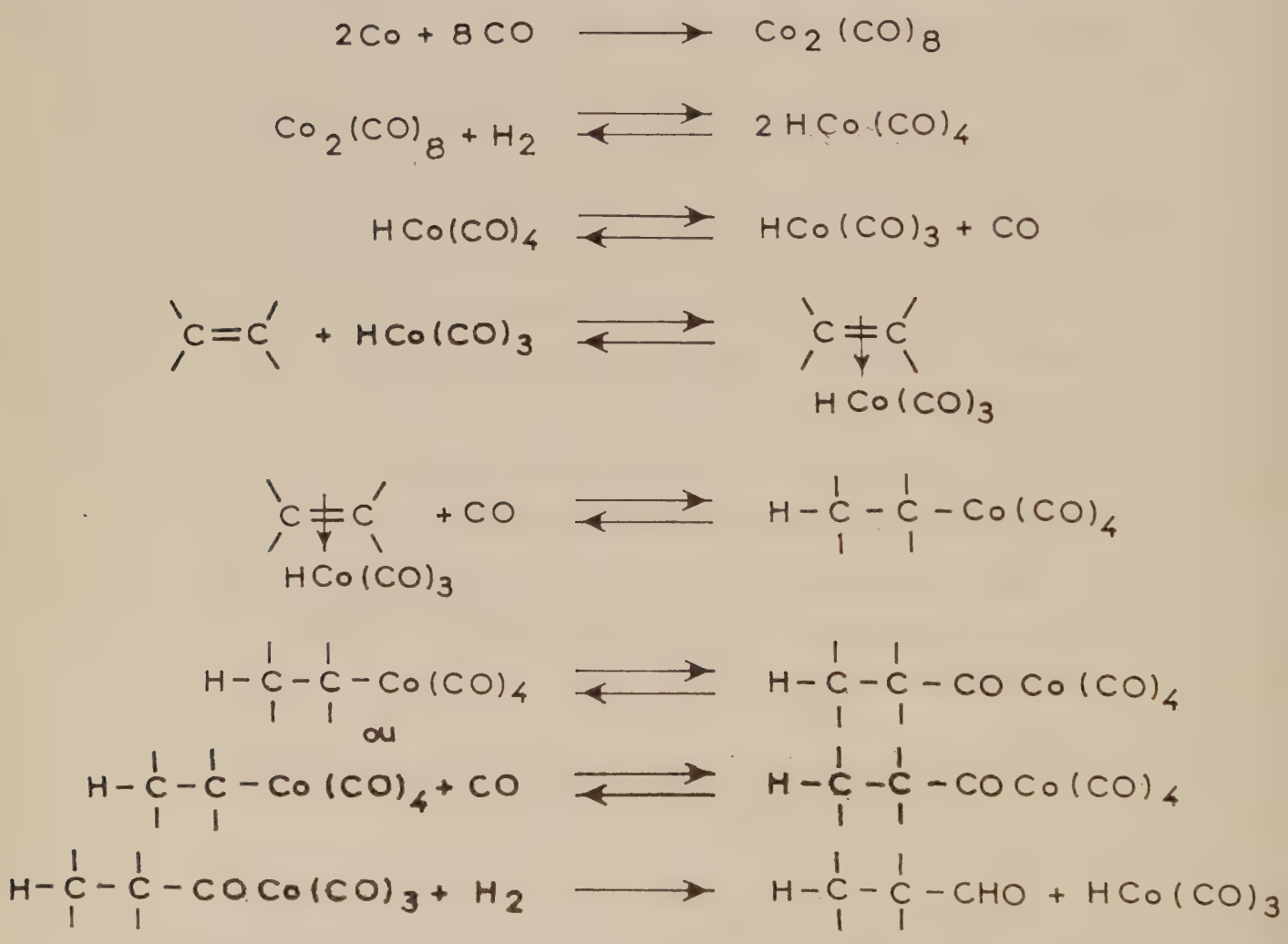
ou :

$$H - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - COCo(CO)_n + HCo(CO)_n \longrightarrow H - \overset{|}{\underset{|}{C}} - \overset{|}{\underset{|}{C}} - CHO + Co_2(CO)_{4+n} \quad (h)$$

A l'heure actuelle, il semble admis que dans les conditions opératoires de la synthèse, la réaction d'hydrogénolyse mette en

jeu l'hydrogène et un acylcobalttricarbonyle (22) :

En conclusion, malgré quelques points obscurs ou encore controversés, le schéma réactionnel qui permet de donner, dans le cas général, une idée assez proche de la réalité, peut s'écrire :



Ce schéma est incomplet car il n'apparaît pas ici les phénomènes d'isomérisation dont les oléfines sont le siège, ni les réactions parasites telles que, l'hydrogénation de la double liaison et la réduction des aldéhydes en alcools.

Nous serons amené à y revenir plus loin.

PREMIERE PARTIE

ETUDE DE L'HYDROFORMYLATION ET DES REACTIONS APPARENTEES DANS LE DOMAINE DES OLEFINES FONCTIONNELLES A LONGUE CHAINE

INTRODUCTION

La valorisation industrielle des acides gras naturels est une des préoccupations majeures de la lipochimie. Il faut, cependant, reconnaître que, quelle que soit leur origine, les acides gras sont d'un prix de revient trop élevé pour que l'on puisse envisager de leur appliquer des procédés de transformation coûteux.

La synthèse OXO n'entre pas dans cette catégorie. Le procédé est même particulièrement intéressant puisque les catalyseurs sont récupérables et recyclables, les réactifs gazeux simples et accessibles, et les installations parfaitement au point dans d'autres domaines.

L'hydroformylation d'un acide gras éthylénique permet sa conversion en un aldéhyde-acide qui peut à son tour être transformé, par exemple, en diacide, en diol ou en acide aminé :

$$CH_3-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_n-COOH \xrightarrow[[Co]]{H_2,CO} CH_3-(CH_2)_m-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-CH_2-(CH_2)_n-COOH$$

L'association entre une longue chaîne carbonée et plusieurs groupements fonctionnels primaires, confère certainement à ces composés des propriétés physiques particulières qui méritent d'être examinées.

A l'époque où nous nous sommes intéressé à l'application de la synthèse OXO aux acides gras éthyléniques et dérivés, un nombre restreint de tentatives avaient été effectuées, alors que dans le domaine des α-oléfines d'origine pétrolière, le procédé était en plein essor.

Les premiers résultats ont été apportés par ADKINS (23) et NATTA (24) qui ont obtenu des aldéhydes à 19 carbones, à partir du cis-octadécène-9, $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$.

Quelques brevets font état de la transformation de l'oléate de méthyle, $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOCH_3$, en aldéhyde-esters à 19 carbones (24, 25).

La préparation de diols à 19 carbones à partir d'oléate de méthyle en deux étapes est également signalée dans un brevet (26).

Partant d'undécynélate de méthyle, $CH_2=CH(CH_2)_8COOCH_3$, ADKINS (23) puis LEMKE (27) préparent des aldéhyde-esters à 12 carbones, et DUPONT et PIGANIOL (28) parviennent directement aux diesters en remplaçant l'hydrogène par du méthanol.

Des auteurs japonais mentionnent la possibilité d'opérer sur huile (lin et soja) et de fixer ainsi de 0,75 à 0,85 groupement carbonyle en moyenne par chaîne (29). Ils signalent une diminution très nette de réactivité dans le cas de l'huile de ricin. Nous avons pu éclaircir ce point par la suite, en étudiant le comportement du ricinoléate de méthyle avec les cobaltcarbonyles (Chapitre II).

Du côté des études fondamentales, NATTA et BEATI (30) ont utilisé l'oléate de méthyle pour l'étude cinétique de l'hydroformylation, probablement pour des raisons de commodité de manipulation, mais ils ne font pas état de la nature des produits formés.

Nous avons abordé l'étude de l'hydroformylation des longues chaînes éthyléniques fonctionnelles en nous attachant, d'une part à rechercher et préciser les différents facteurs qui interviennent dans la réaction, d'autre part à mettre en évidence les phénomènes secondaires, de façon à nous permettre d'envisager la généralisation et l'application à la synthèse de produits nouveaux.

Nous nous proposons de présenter et de discuter les résultats obtenus dans trois chapitres :

- Le premier est consacré à l'étude expérimentale de l'hydroformylation de l'oléate de méthyle, des produits obtenus et des facteurs qui permettent d'orienter la réaction.

- Dans le deuxième sont examinés et interprétés les phénomènes d'isomérisation, et leur incidence sur la nature des produits de la réaction.

- Le troisième rapporte les tentatives faites dans le but d'appliquer la synthèse OXO à d'autres substrats, et traite de la réactivité particulière des amines.

CHAPITRE I

HYDROFORMYLATION DE L'OLEATE DE METHYLE
ETUDE GENERALE DE LA REACTION ET DES PRODUITS FORMES

Les conditions dans lesquelles s'effectue l'hydroformylation des oléfines sont très diverses. La littérature fait état de températures comprises entre 100 et 200°C, de pressions totales comprises entre 100 et 300 bars, et de différents rapports pour les pressions partielles de CO et H_2. Quant aux précurseurs catalytiques, de nombreux dérivés du cobalt peuvent être utilisés : métal, alliages, oxyde, sels et complexes.

En l'absence de données précises concernant l'oléate de méthyle, nous avons entrepris l'étude complète de la réaction.

I.- MISE AU POINT EXPERIMENTALE DE LA REACTION.

A.- Appareillage.

Le matériel utilisé est schématisé sur la Figure 1. Il comporte quatre parties essentielles : une source de gaz de synthèse, un compresseur, un réacteur et un tableau de lecture et de régulation.

1.- La source de gaz est constituée par les bouteilles d'hydrogène et d'oxyde de carbone du commerce, pourvues de manodétendeurs.

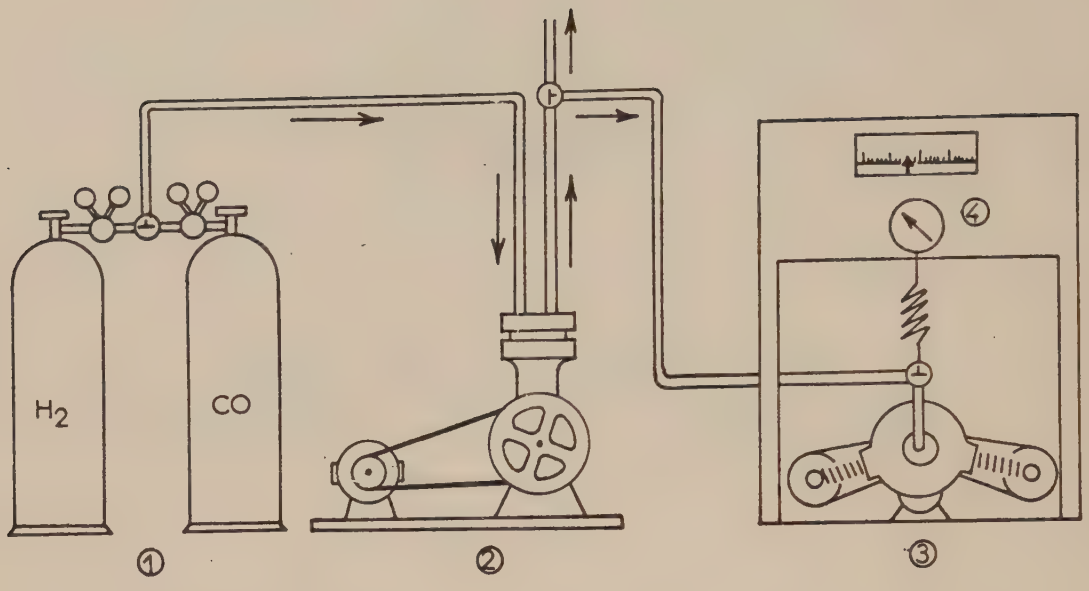


Figure 1 - Appareillage utilisé pour les réactions sous pression.

2.- Le compresseur à membrane sert à refouler dans le réacteur les gaz de synthèse à la pression voulue, à partir des bouteilles dont la pression de sortie est fixée à 10 bars.

3.- Le réacteur est un autoclave de 125 ml de capacité, en acier inox, à fermeture rapide. Il est éprouvé à 300°C et 300 bars. Le chauffage est assuré par une enveloppe pourvue de résistances. L'ensemble est agité par balancement latéral. L'agitation est suffisante du fait que les réactions se déroulent en phase homogène.

Ce réacteur très simple ne permet pas les prélèvements de liquides en cours d'opération; par contre, il permet d'utiliser un tube de verre intérieur destiné à éviter les contaminations de l'acier, lorsqu'on passe d'un catalyseur à un autre.

4.- La régulation de température est assurée par une sonde thermosensible placée dans le corps du réacteur et reliée à un régulateur à couple thermoélectrique. Lorsque la température désirée est atteinte, ses variations ne dépassent pas $\pm$ 2°C. La pression est contrôlée à 1 bar près par un manomètre à lecture directe.

B.- Description d'une réaction.

Dans un premier temps nous avons fixé les proportions de réactifs comme suit :

- Oléate de méthyle, $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOCH_3$, 20,0 g soit $6{,}8.10^{-2}$ mole,

- Laurate de cobalt, $(CH_3(CH_2)_{10}COO)_2Co$, 1,55 g soit $0{,}34.10^{-2}$ mole (1% de cobalt en poids par rapport à l'oléate de méthyle),

- Pression initiale totale : 160 bars, pressions partielles égales, soit 80 bars pour chaque gaz. Ces proportions représentent un large excès molaire : plus de 5 moles de chaque gaz par mole d'oléate de méthyle.

Lorsque le réacteur est prêt, l'agitation et le chauffage sont mis en route. Pour ces premiers essais, nous avons fixé la température à 150°C, de façon à favoriser la formation du catalyseur et à mieux suivre l'évolution de la pression en fonction du temps. Celle-ci évolue, en effet, de façon très caractéristique et permet le contrôle de l'avancement de la réaction (Figure 2).

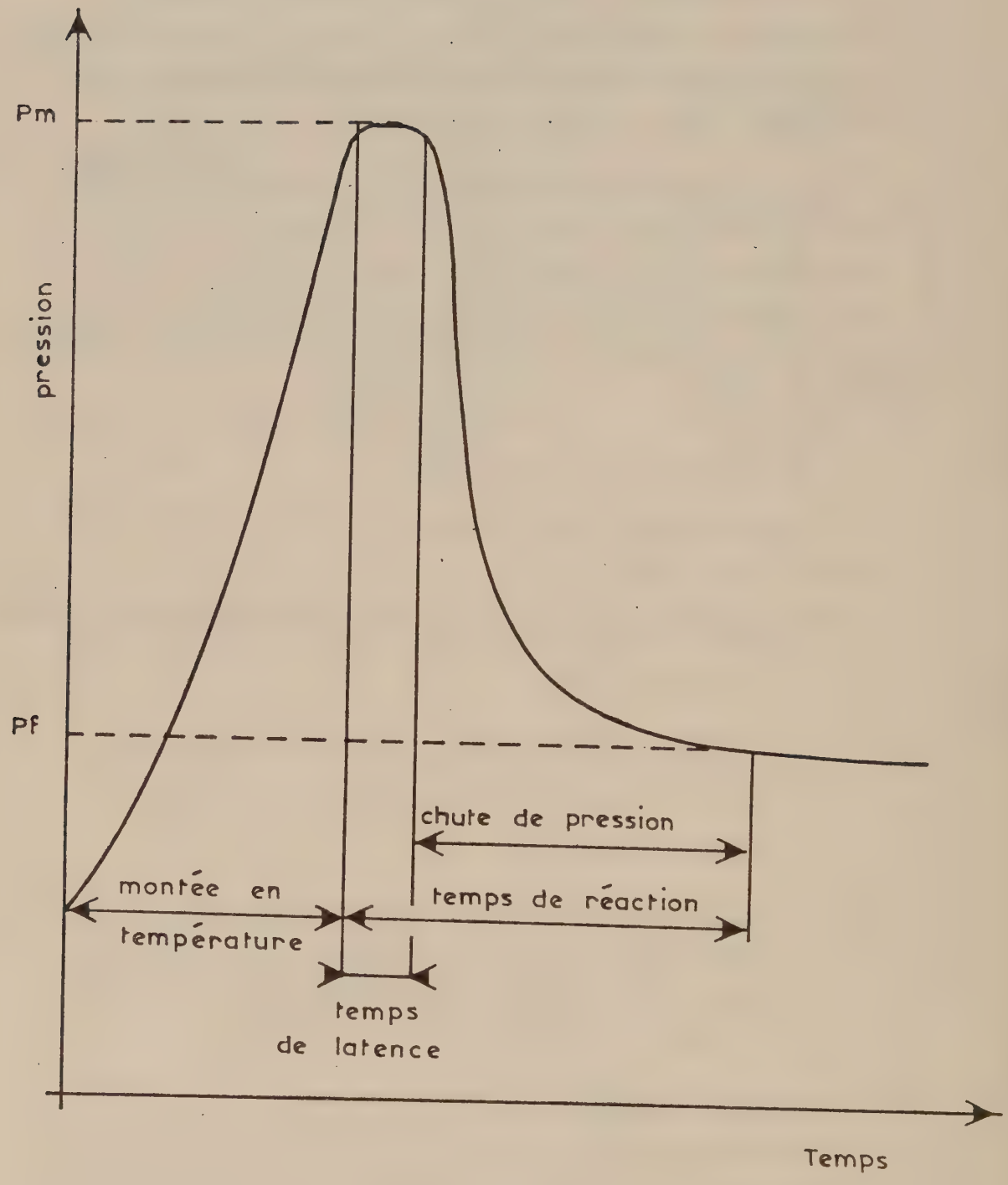


Figure 2 - Courbe d'évolution de la pression.

Après 25 à 30 mn, temps nécessaire pour que la température affichée soit atteinte, la pression se stabilise à une valeur maximale, Pm, puis décroît brutalement d'abord, pour tendre ensuite asymptotiquement vers un palier, Pf. En admettant une conversion totale oléfine/aldéhydes, on peut calculer les valeurs de Pm et de Pf, et les comparer aux valeurs trouvées :

Pm	attendu	223 bars
	trouvé	217-220
Pf	attendu	186 bars
	trouvé	180-188

Après refroidissement du réacteur dans un bain d'eau, décompression et purge du système avec de l'azote, les produits de la réaction sont récupérés avec un solvant (éther ou hexane).

C.- Nature des produits de la réaction.

Les produits prélevés immédiatement sont colorés en brun. Leur spectre IR comporte, à côté des bandes des esters méthyliques, celles des aldéhydes, celles des alcools et deux doublets attribués aux ν(CO) du dicobaltoctacarbonyle (31) : 2068-2020 cm^{-1} et 1869-1834 cm^{-1}. Après quelques heures de repos la solution passe du brun au vert par suite de l'évolution de $Co_2(CO)_8$ vers des structures plus stables, qui peuvent être décomposées par un acide fort. Nous l'avons vérifié en utilisant H_2SO_4 aqueux dilué.

D'après le spectre IR on constate la présence d'aldéhydes et d'alcools dans les produits de la réaction(à côté de l'acide laurique provenant du laurate de cobalt) :

$$R\text{-}\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOCH_3 \qquad R\text{-}\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOCH_3 \ (*)$$

(*) Cette représentation est dictée par le souci de simplifier l'écriture des longues chaînes tout en tenant compte des isomères probables.

Un tel mélange ne peut pas être analysé par CPG*, car les acides à longue chaîne sont retenus sur les colonnes, et les alcools donnent des polyesters par alcoolyse intermoléculaire et peut-être des lactones par alcoolyse intramoléculaire, selon le schéma :

$$n\ R\text{-}\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOCH_3 \longrightarrow {}_n(R\text{-}\underset{\underset{CH_2-}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COO\text{-}) + nCH_3OH$$

Nous avons donc eu recours à l'analyse chimique habituelle (32) des fonctions carbonyles, carboxyles, esters, alcools et des doubles liaisons, qui permet de dresser un bilan comparatif des fonctions attendues et trouvées.

Si la réaction est totale on doit prévoir pour 1 g de produit final 8,97 millifonctions libres ou combinées qui se répartissent comme suit :

- 0,30 mCOOH apporté par l'acide laurique,
- 5,78 $mCOOCH_3$ (2,89 mCOOH et 2,89 mOH) dûs à l'oléate de méthyle,
- 2,89 mCHO et mCH_2OH dûs aux fonctions créées à partir de CO et H_2.

L'analyse de quatre essais effectués dans les conditions définies plus haut, a donné les résultats ci-après (l'insaturation est nulle dans les quatre produits).

---

* Nous emploierons dans la suite du texte, les abréviations suivantes :

CPG = chromatographie en phase gazeuse

CCM = chromatographie sur couche mince

CPL = chromatographie en phase liquide.

millifonctions/g

CHO (a)	CH_2OH (b)	Somme (a+b)	COOH (c)	Somme [(a+b+c) - 0,30*]	COOR (d)
0,96	0,50	1,46	0,94	2,10	6,50
1,31	0,29	1,60	0,95	2,25	6,24
1,22	0,34	1,56	1,53	2,79	5,88
1,20	0,32	1,52	1,43	2,65	5,96

* 0,30 mCOOH apporté par l'acide laurique.

La réaction est totale dans tous les cas, mais elle conduit à des résultats très dispersés. La somme $CHO+CH_2OH$ est toujours très inférieure à la somme attendue : de 1,46 à 1,60 mf/g pour 2,89 mf/g. Les fonctions acides sont anormalement élevées : de 0,94 à 1,53 mf/g pour 0,30 mf/g. La somme $CHO+CH_2OH+COOH$ diminuée de 0,30 mf/g (acide laurique), varie entre 2,10 et 2,79 mf/g et reste inférieure aux 2,89 mf/g attendues. Par ailleurs, les fonctions esters sont toujours supérieures à ce qui est prévu : de 5,88 à 6,50 mf/g pour 5,78 mf/g.

Le défaut de fonctions d'un côté n'est pas compensé par un excès de l'autre côté. Si la validité des méthodes de dosage n'est pas mise en cause, les anomalies observées doivent être imputées à certains constituants ayant échappé à l'analyse.

Deux constatations viennent à l'appui de cette hypothèse :

- L'acide oléique traité dans les mêmes conditions que son ester, réagit totalement en donnant un produit dont le bilan

fonctionnel est satisfaisant :

	CHO (a)	CH_2OH (b)	Somme (a+b)	COOH (c)	COOR (d)	Somme (a+b+c+d) - 0,30*
attendu	3,06	0	3,06	3,06	0	6,12
trouvé	2,05	0,54	2,59	3,34	0,48	5,63

* 0,30 mCOOH apporté par l'acide laurique.

L'excédent de fonctions acides est confirmé, mais le point le plus important est l'apparition de fonctions esters (très probablement dues à des polyesters et à des lactones).

- Lorsqu'on examine en CPG et en CCM un produit d'hydroformylation de l'oléate de méthyle, on constate qu'il contient une proportion non négligeable de stéarate de méthyle, $CH_3(CH_2)_{16}COOCH_3$, qui provient certainement d'une hydrogénation parasite de l'oléate au cours de la réaction.

En résumé, le défaut de fonctions relevé dans les bilans doit être attribué, d'une part à la formation de stéarate de méthyle, d'autre part à celle de polyesters ou lactones, dûs à l'alcoolyse de $COOCH_3$ par les fonctions CH_2OH créées. Ce phénomène est fréquent dans le domaine des longues chaînes, dès lors que l'on chauffe un ester d'acide gras et d'alcool volatil en présence d'un alcool gras primaire.

D.- Elimination du cobalt.

Dans la synthèse OXO industrielle les catalyseurs sont séparés et récupérés sous une forme qui permet d'envisager leur réutilisation (33). Pour cela, on procède par exemple, à l'addition de soude aqueuse dans le réacteur encore en pression, et après détente, on récupère la solution de tétracarbonylcobaltate de sodium (34) :

$$HCo(CO)_4 + NaOH \longrightarrow NaCo(CO)_4 + H_2O$$

Dans notre cas ces procédés de décobaltation ne sont pas applicables, et nous nous sommes contenté dans les essais préliminaires de détruire les complexes du cobalt par H_2SO_4 aqueux. Ce n'est certainement pas la meilleure solution et nous avons été convaincu que ce traitement était responsable, à la fois de la variabilité des bilans et de la proportion anormalement élevée des groupements COOH dans les produits de réaction (par oxydation des aldéhydes).

Nous avons recherché de meilleures conditions d'élimination du cobalt, en conservant le principe de la décomposition des complexes par un acide en milieu organique, et en contrôlant l'incidence du mode opératoire sur les aldéhydes et les acides (35). Deux facteurs sont favorables à l'oxydation des aldéhydes : l'emploi d'acide sulfurique et l'hétérogénéité du milieu (hexane, benzène). La proportion d'acides diminue lorsqu'on opère en milieu homogène (THF) mais elle reste encore trop élevée. Finalement, nous avons opté pour l'acide oxalique, utilisé dans l'éther, qui présente de multiples avantages (36) : l'oxydation des aldéhydes devient négligeable, l'oxalate de cobalt est aisément séparé, et les bilans deviennent reproductibles, comme en témoignent les résultats suivants (tous ces produits ont été obtenus dans les mêmes conditions avec du laurate de cobalt) :

		millifonctions/g	
Acide	Solvant	CHO	COOH
H_2SO_4N	hexane	1,13	1,43
H_2SO_4N	THF	1,40	1,03
$(COOH)_2$	Et_2O	2,03	0,48
$(COOH)_2$	Et_2O	2,05	0,41
$(COOH)_2$	Et_2O	2,08	0,46

E.- Etablissement de la composition des produits de la réaction.

La reproductibilité des essais d'hydroformylation étant vérifiée par la constance des bilans de fonctions, il nous a paru indispensable d'essayer d'établir la composition pondérale de chaque produit. Les composés en présence sont les suivants :

- acide laurique, $CH_3(CH_2)_{10}COOH$,
- stéarate de méthyle, $CH_3(CH_2)_{16}COOCH_3$,
- aldéhydes, $R-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-R'-COOCH_3$
- alcools, $R-\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}-R'-COOCH_3$
- polyesters, $\left(R-\underset{\underset{CH_2-}{|}}{CH}-R'-COO-\right)_n$

Par CPG on ne peut doser ni l'acide laurique, ni les alcools ni les polyesters, et par analyse chimique on ne peut estimer que l'acide laurique, les alcools et les aldéhydes. Par combinaison des deux on peut connaître la proportion de tous les constituants avec une approximation suffisante. Pour le dosage du stéarate de méthyle par CPG on utilise un étalon interne, l'éicosanoate de méthyle, $CH_3(CH_2)_{18}COOCH_3$, qui n'interfère avec aucun autre constituant.

La composition des produits examinés précédemment s'établit comme suit (correction faite pour l'acide laurique) :

Aldéhydes	Alcools	Polyesters	Stéarate Me
76,5	17,5	0	6
77,5	14,5	2	6

F.- Etude des précurseurs catalytiques.

Parmi toutes les combinaisons du cobalt pouvant jouer le rôle de précurseur catalytique (source de $HCo(CO)_4$), nous avons choisi le laurate de cobalt pour le début de ce travail. Les raisons en étaient, d'une part, sa solubilité dans le milieu, d'autre part, sa facilité de préparation. Ce sel s'obtient très pur par double décomposition entre le laurate de sodium et l'acétate de cobalt.

Le laurate de cobalt libère de l'acide laurique dont la présence n'est pas souhaitable dans les produits d'hydroformylation. De plus, rien ne prouve que cette combinaison convienne le mieux pour la synthèse in situ du catalyseur, selon la suite de réactions :

$$Co^{++} \xrightarrow{H_2} Co^{\circ} \xrightarrow{CO} Co_2(CO)_8 \xrightarrow{H_2} HCo(CO)_4$$

Nous avons examiné l'activité de quelques combinaisons du cobalt par comparaison avec celle du laurate dans les conditions suivantes : 150°C, $P_{H_2} = P_{CO}$ = 80 bars, 1% en poids Co/oléate Me. Les résultats obtenus sont les suivants (les produits ne contiennent plus d'oléate et pratiquement pas de polyesters) :

Précurseur (*)	Durée réaction (mn) (**)	Composition (g/100g) aldéhydes	alcools	stéarate Me
$Co(C_{11}H_{23}COO)_2$	55	76,5	17,5	6
$Co(OAc)_2$	37	77,0	16,0	7
$CoCO_3$	345	76,0	19,0	5
$Co(COO)_2$	(***)	-	-	-
$Co_2(CO)_8$	28	77,0	13,0	10

(*) combinaisons fraîchement préparées ou purifiées et séchées.
(**) mesurée comme indiqué sur la Figure 2.
(***) pas de baisse de pression après 10h de chauffage.

On constate avant tout que les précurseurs se différencient par leur activité qui se traduit par les durées de réaction. La spécificité, exprimée par le rapport hydroformylation/hydrogénation, est par contre du même ordre pour les cinq combinaisons actives. L'oxalate de cobalt ne réagit pas ; quant au carbonate il réagit très lentement, et de ce fait ne présente pas grand intérêt.

Le dicobaltoctacarbonyle mérite une attention particulière du fait qu'il est un des intermédiaires entre le sel de cobalt et $HCo(CO)_4$. $Co_2(CO)_8$ est relativement facile à préparer (37) et sa réactivité est très grande, comme l'indiquent les courbes de la Figure 3. A 150 et même à 130°C, il n'y a pas de temps de latence, et la pression diminue avant d'avoir atteint le maximum attendu. Malgré son intérêt nous avons écarté momentanément ce précurseur, car il nécessite des précautions particulières pour sa conservation (son activité diminue dans le temps par suite de la carbonatation).

Nous avons finalement retenu l'acétate de cobalt. Très soluble à chaud dans le milieu réactionnel, et facile à conserver anhydre, ce précurseur présente en plus l'avantage de libérer un composé qui n'est pas gênant pour la suite des opérations.

II.- INFLUENCE DES VARIABLES EXPERIMENTALES SUR L'ORIENTATION DE LA REACTION.

Dans le domaine des α-oléfines, les effets produits par les variables expérimentales (température, pression ...) sur les principaux paramètres réactionnels (vitesse, sélectivité ...) ont été précisés dans de nombreux travaux, étant donné leur importance pour la mise au point et l'exploitation du procédé industriel.

Dans le cas des oléfines fonctionnelles à longue chaîne, on ne dispose d'aucune information et on ne peut préjuger des effets que produiront les variables expérimentales. La situation est, en effet, très différente. D'une part, le problème de la sélectivité ne se pose pas, alors qu'il est primordial dans le

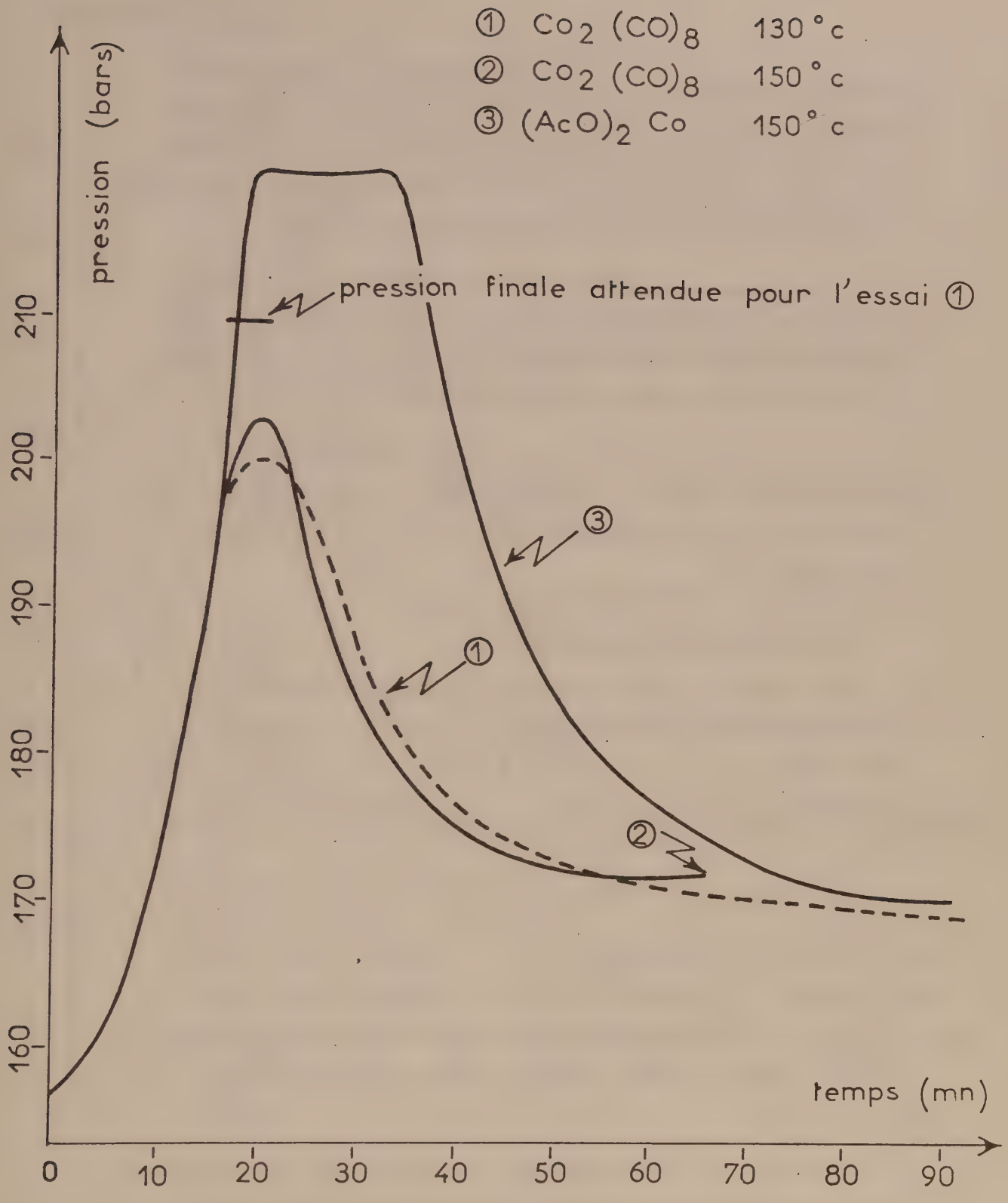


Figure 3 - Courbes d'évolution de la pression suivant la nature du composé du cobalt mis en jeu.

cas des α-oléfines du fait que les aldéhydes à chaîne droite sont plus valorisables que les aldéhydes ramifiés, d'autre part, les réactions secondaires mises en évidence au cours des essais préliminaires (hydrogénation, réduction des aldéhydes, alcoolyse) sont plus importantes que dans le cas des α-oléfines.

La présence des composés mineurs identifiés (stéarate de méthyle, alcools, polyesters) n'est pas souhaitable. Mais pour prévenir ou limiter leur formation, il convient d'en connaître le mécanisme et de savoir de quelle variable elle dépend.

Dans ce but, nous avons examiné successivement les effets produits par la pression, la température, les pressions partielles, la concentration en acétate de cobalt, la présence de solvants et le temps (*).

A.- Influence de la pression.

Par pression il faut entendre la pression totale des gaz de synthèse dans le réacteur, mesurée à 20-25°C. La température a été fixée à 150°C. Les effets de la pression ont été étudiés, entre 80 et 180 bars (de 20 en 20 bars), sur la durée (Figure 4) et sur la composition des produits de la réaction (Tableau I).

Les courbes de la Figure 4 ne reflètent pas de façon très significative l'effet de la pression sur la durée de la réaction : plus la pression est élevée, plus la réaction semble rapide. Entre 120 et 160 bars l'influence est cependant moins nette qu'entre les valeurs extrêmes. Le temps de latence est, par contre, nettement affecté par la variation de la pression.

(*) Nous n'avons eu connaissance que récemment des possibilités offertes par les méthodes statistiques d'exploitation des plans d'expérience, qui auraient permis une étude plus rapide et plus exhaustive des variables dans cette partie de notre travail.

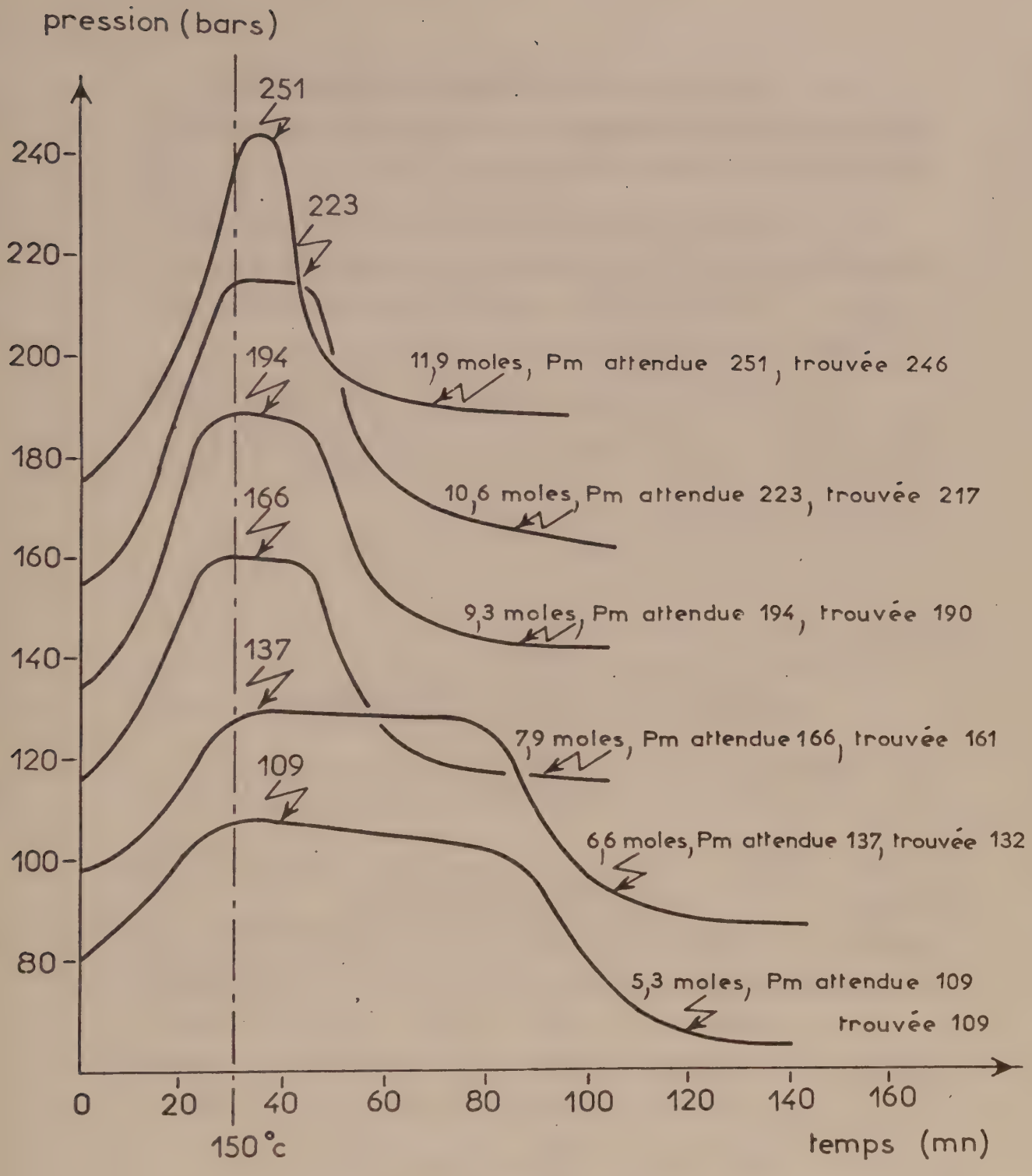


Figure 4 - Influence de la pression totale initiale sur les variations de pression en cours de réaction.

C'est un argument de plus en faveur de la formation du véritable catalyseur pendant cette période qui est déterminante pour la durée totale de la réaction.

Pour les valeurs de la pression choisie, l'excès molaire des gaz de synthèse reste toujours très important. On constate cependant qu'il n'est pas utile à 150°C de descendre en dessous de 80 bars, la réaction devenant très lente.

La pression est pratiquement sans effet sur la composition des produits de la réaction, comme l'indiquent les résultats consignés dans le Tableau I. Il faut noter l'absence de polyesters et la constance du stéarate de méthyle.

TABLEAU I

INFLUENCE DE LA PRESSION TOTALE SUR LA COMPOSITION DES PRODUITS D'HYDROFORMYLATION

Température : 150°C, $P_{H_2} = P_{CO}$, $(AcO)_2Co$ 1% Co/oléate

Pression (bars)	Composition (g/100g)			
	Alcools	Aldéhydes	Polyesters	Stéarate de méthyle
80	16,0	75,0	0	9
100	16,0	74,0	0	10
120	14,0	74,0	0	12
140	10,5	77,5	0	12
160	15,5	73,5	0	11
180	12,0	78,0	0	10

En résumé la pression optimale de travail se situe entre 120 et 160 bars. A ces valeurs correspondent des valeurs maximales de la pression, lorsque la température est atteinte, qui restent très inférieures à la pression d'épreuve du réacteur.

B.- Influence de la température.

La température est une des variables les plus importantes de la réaction d'hydroformylation. Ses effets se traduisent dans le cas des α-oléfines sur :

- La vitesse de la réaction, qui peut être multipliée par 100 pour une élévation de température de 50°C (38).

- La spécificité, qui baisse aux températures élevées, celles-ci favorisant la réduction des aldéhydes (39, 40).

- La sélectivité, la proportion d'isomères à chaîne droite étant toujours plus élevée aux basses températures (38, 41).

Pour les essais qui suivent, nous avons fixé la pression à 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$). Nous avons fait varier la température de 130 à 190°C (de 20 en 20°C), en examinant les effets produits sur la durée de la réaction (Figure 5) et sur l'évolution des composés formés (Figure 6).

Les courbes de la Figure 5 montrent un effet très net de la température sur la durée totale de la réaction, et en particulier sur le temps de latence : celui-ci dépasse 7h à 110°C (essai non reporté ici), atteint 2h30 à 130°C, et n'est plus significatif au-delà de 150°C. Dans la zone de températures affichées supérieures à 150°C, l'absorption des gaz de synthèse commence lorsque la pression atteint 220-230 bars, soit vers 160°C. La formation rapide du catalyseur aux températures élevées est une preuve que la suite de réactions $Co^{++} \longrightarrow [Co^{\circ}$ coordiné$]$ est une étape déterminante de la cinétique.

Sur la Figure 6 sont tracées les courbes indiquant l'évolution des principaux constituants en fonction de la température. On constate qu'à partir de 150°C les aldéhydes diminuent alors que les alcools et les polyesters augmentent, ce qui confirme ce que nous supposions :

$$\underset{\text{CHO}}{\overset{|}{\text{R-CH-R'-COOCH}_3}} \xrightarrow{\text{réduction}} \underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\overset{|}{\text{R-CH-R'-COOCH}_3}} \xrightarrow{\text{alcoolyse}} \left(\underset{\text{CH}_2-}{\overset{|}{\text{R-CH-R'-COO-}}}\right)_n$$

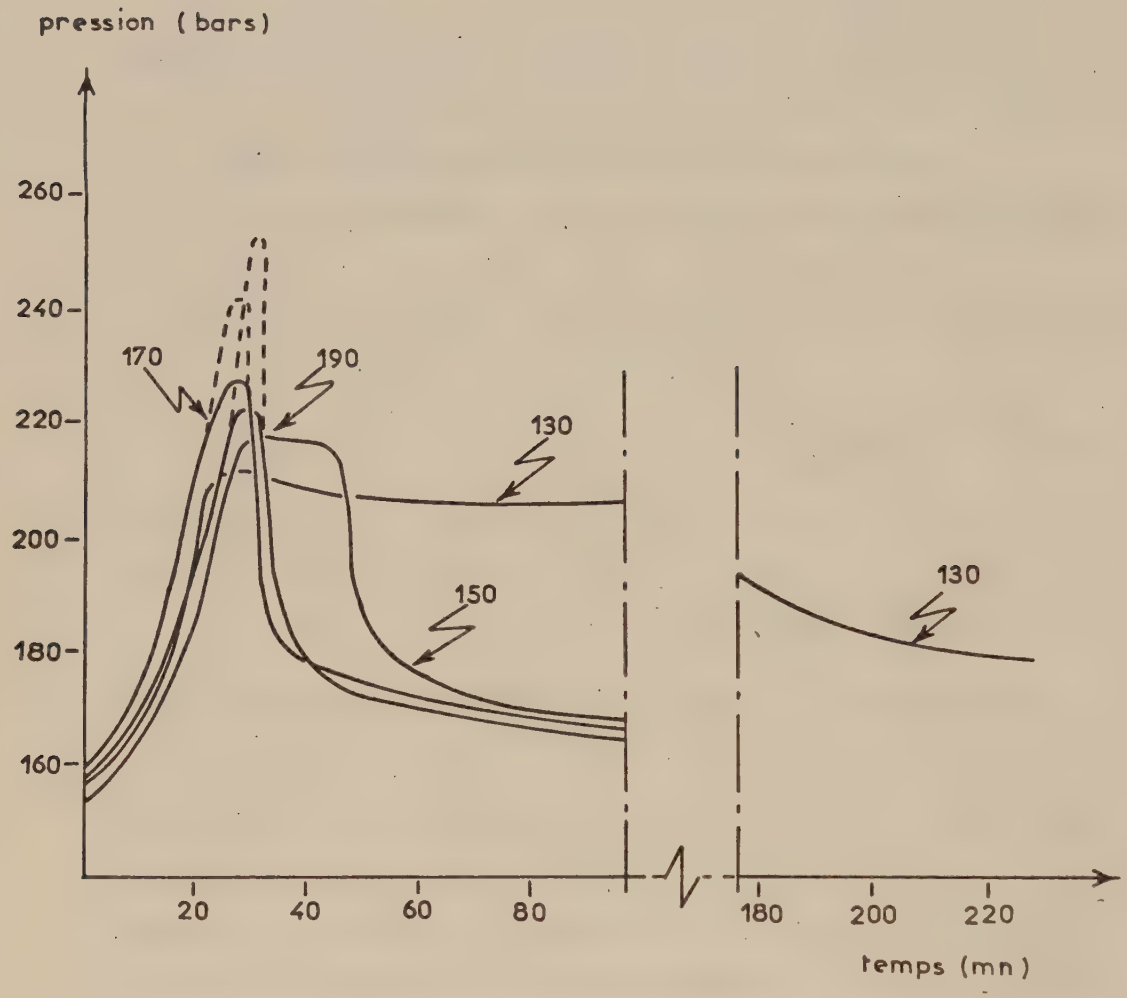


Figure 5 - Influence de la température de réaction sur les variations de pression en cours de réaction.

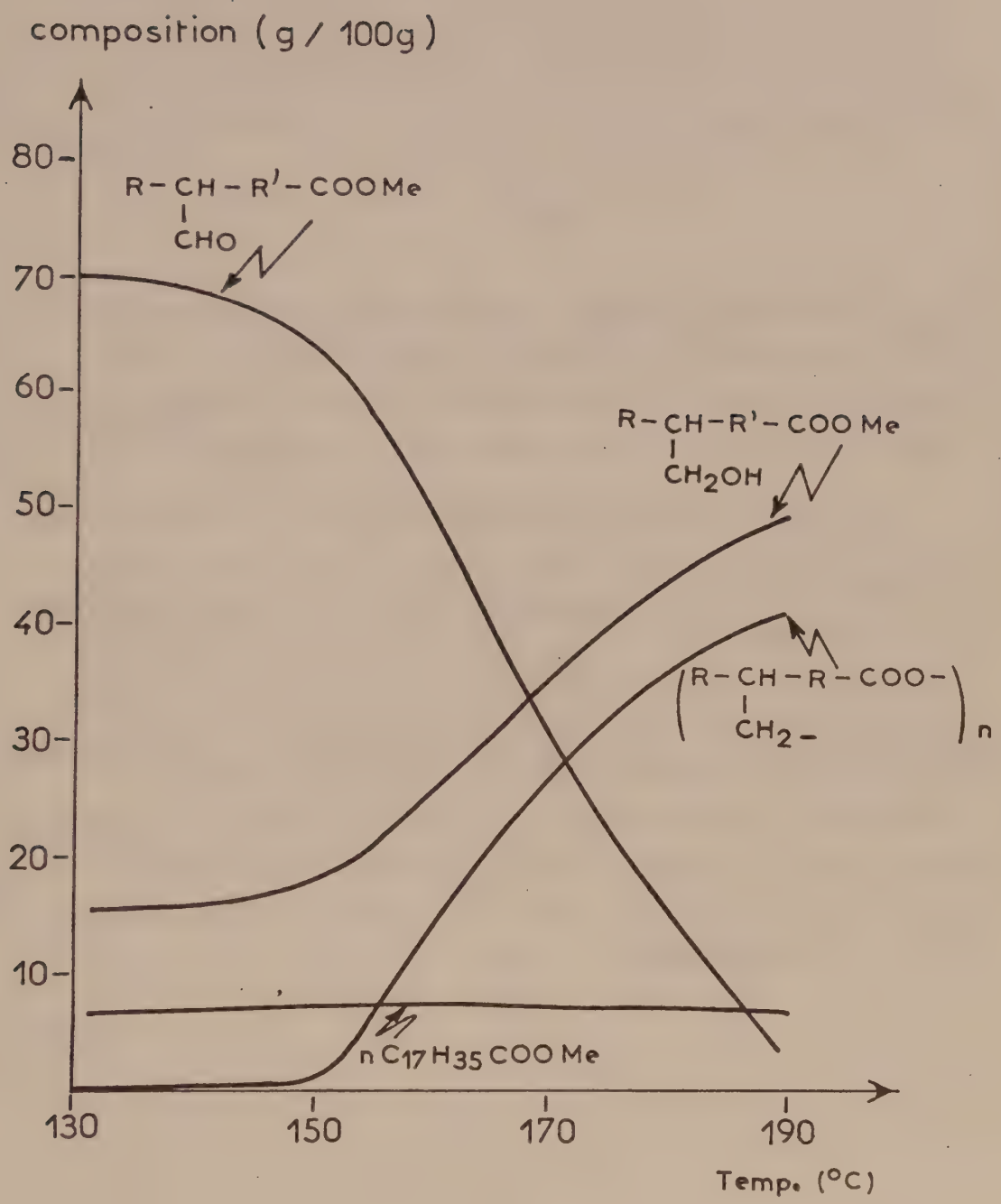


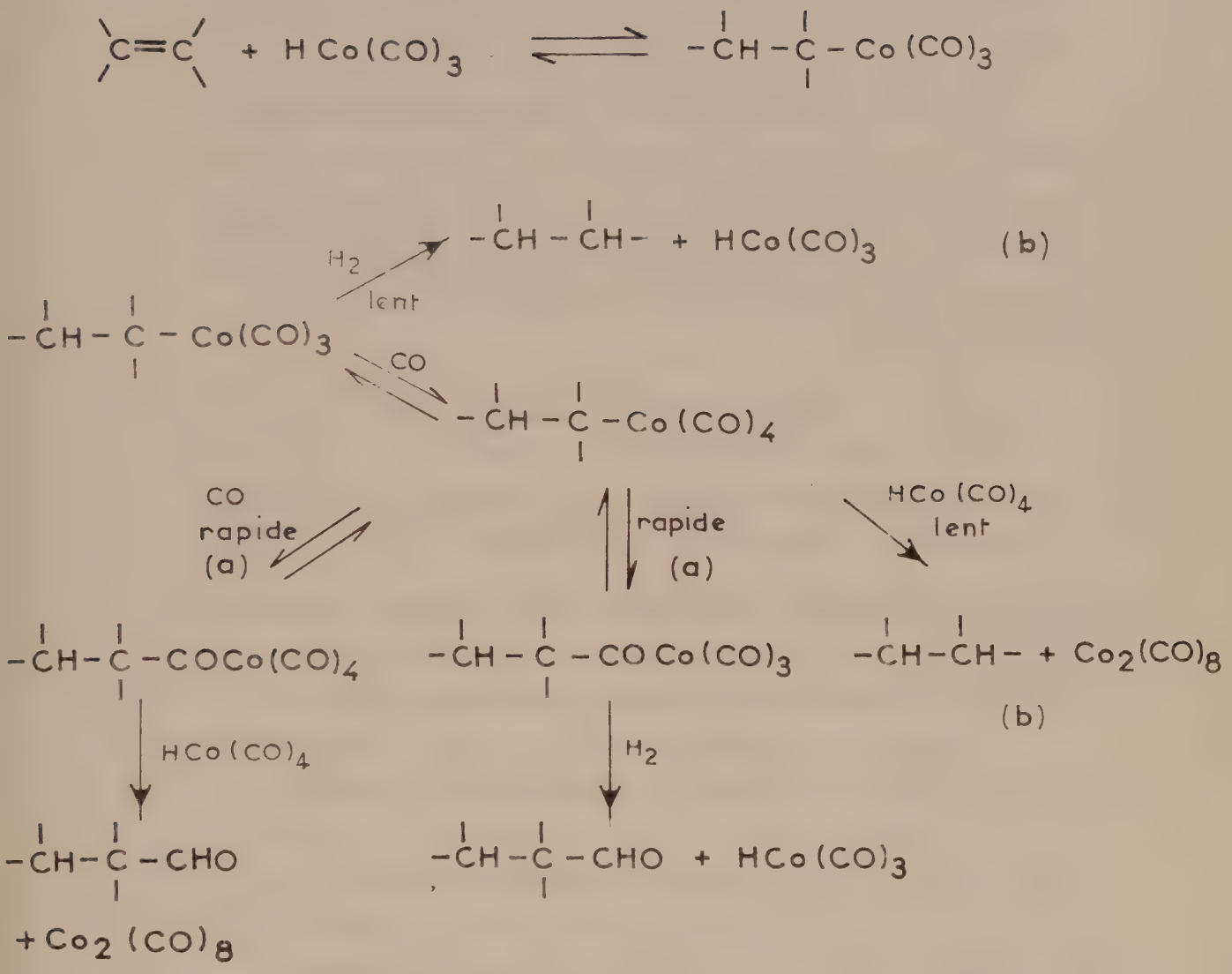
Figure 6 - Influence de la température de réaction sur la composition des produits formés.

A 190°C, alcools libres et combinés représentent plus de 80% des constituants présents. A partir d'acide oléique nous sommes parvenus au même résultat. En saponifiant les deux produits de réaction on obtient le même acide alcool à 19 carbones :

$$R - \underset{\displaystyle CH_2OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - R' - COOH$$

Le rendement global est très élevé et l'état de pureté du produit suffisant pour envisager ses applications. Il n'est donc pas nécessaire d'opérer en deux étapes pour préparer les alcools par hydroformylation, comme cela a souvent été avancé.

La courbe du stéarate de méthyle ne montre pas une évolution significative de ce constituant lorsque la température s'élève. L'origine de la réaction parasite d'hydrogénation est mal définie. Dans la seconde partie de ce travail nous rapportons plusieurs exemples dans lesquels l'hydrogénation est plus importante que l'hydroformylation. Nous attribuons ces résultats à l'effet de structure de l'oléfine. Dans le cas présent les effets de structure n'intervenant pas, nous pensons plutôt que l'étape décisive pour l'orientation de la réaction (insertion de CO selon (a) ou hydrogénolyse selon (b) est sous contrôle cinétique et non thermodynamique:


C=C + H Co(CO)3
-CH-C-Co(CO)3
H2
lent
-CH-CH- + HCo(CO)3
(b)
CO
-CH-C-Co(CO)4
CO
rapide
(a)
rapide
(a)
HCo(CO)4
lent
-CH-C-COCo(CO)4
-CH-C-CO Co(CO)3
-CH-CH- + Co2(CO)8
(b)
HCo(CO)4
H2
-CH-C-CHO
+ Co2(CO)8
-CH-C-CHO + HCo(CO)3

C.- Influence des pressions partielles de CO et H_2.

Malgré le nombre important de travaux consacrés à l'étude des effets des pressions partielles des gaz de synthèse sur les paramètres réactionnels, on ne sait pas exactement à quel stade de la réaction ces variables interviennent.

On constate que les pressions partielles élevées de H_2 augmentent la vitesse de réaction. A P_{H_2} constante la vitesse passe par un maximum lorsque P_{CO} croît, elle diminue ensuite (41, 42). Il est certain qu'une des étapes essentielles de la réaction est influencée défavorablement par un excès de CO (11, 43, 44) :

$$HCo(CO)_4 \rightleftharpoons HCo(CO)_3 + CO$$

ou,

$$HCo(CO)_4 + -\overset{|}{C} = \overset{|}{C} - \rightleftharpoons -\overset{|}{C}H - \overset{|}{C} - Co(CO)_3 + CO$$

Mais le ralentissement observé peut aussi bien être imputé à une réaction réversible dans laquelle l'un des complexes (l'espèce tétracarbonyle) est moins réactif que l'autre (11) :

$$R-\overset{|}{C}-CO-Co(CO)_3 + CO \rightleftharpoons R-\overset{|}{C}-CO-Co(CO)_4$$

Cette dernière hypothèse semble d'ailleurs confirmée par les travaux sur la sélectivité en relation avec P_{CO}. Dans le cas du propylène PINO (45), a remarqué que les P_{CO} élevées favorisent la formation de n-butyraldéhyde. PIACENTI (46), en comparant l'effet de la variation de P_{CO} sur la sélectivité de l'hydroformylation des pentènes-1 et -2, a constaté qu'au-dessous d'une certaine valeur de P_{CO} la sélectivité est la même pour les deux oléfines. Au-dessus de cette valeur, la sélectivité continue à croître pour le pentène-1 et se stabilise pour le pentène-2. Il conclut que les intermédiaires réactionnels ne sont pas les mêmes, l'α-oléfine conduisant préférentiellement aux acylcobalttricarbonyles très réactifs, et la β-oléfine aux acylcobalttétracarbonyles.

Dans la série d'essais que nous avons effectués, nous avons opéré à deux températures : 150°C, température favorable à la formation des aldéhydes, et 190°C, température favorable à la formation des alcools. La pression totale a été maintenue à 160 bars, et les rapports P_{H_2}/P_{CO} fixés aux valeurs suivantes : 4 -2 -1 -0,5 -0,25. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau II.

A 150, comme à 190°C, on retrouve l'effet constaté par d'autres auteurs dans le cas des α-oléfines : la réaction est d'autant plus lente que P_{H_2} est plus faible. Lorsque $P_{H_2}/P_{CO} = 0,25$ la réaction est incomplète alors que l'hydrogène est pourtant en large excès (*). A 150°C, l'effet d'un excès d'hydrogène sur la formation des alcools est très net, alors qu'il l'est moins sur la formation du stéarate de méthyle. Parallèlement, la proportion des aldéhydes augmente lorsque P_{H_2}/P_{CO} diminue. Pour la synthèse des aldéhydes, un rapport $P_{H_2}/P_{CO} = 0,50$, semble favorable à tous points de vue.

A 190°, la proportion d'aldéhydes reste très faible tant que le rapport P_{H_2}/P_{CO} n'est pas inférieur à 1, et la proportion des alcools libres et combinés est toujours supérieure à 80%. Pour la synthèse des acide-alcools un rapport $P_{H_2}/P_{CO} = 2$, paraît convenir parfaitement.

La présence des alcools n'étant pas toujours souhaitable dans les produits de synthèse OXO, leur mécanisme de formation a suscité quelques travaux (47, 40). Si on admet que les alcools ont pour origine une réaction entre les aldéhydes et $HCo(CO)_4$

(*) Un calcul simple montre que lorsque $P_{H_2}/P_{CO} = 0,25$, on a 2,1 mole d'hydrogène par mole d'oléate de méthyle. La conversion de $(AcO)_2Co$ en $Co_2(CO)_8$ en nécessite 0,08 mole, il en reste donc 2,02 alors que 1,00 est nécessaire.

TABLEAU II

INFLUENCE DES PRESSIONS PARTIELLES

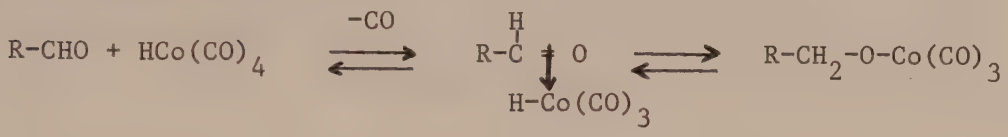
Pression totale 160 bars - $(AcO)_2Co$ - 1% Co/oléate de méthyle

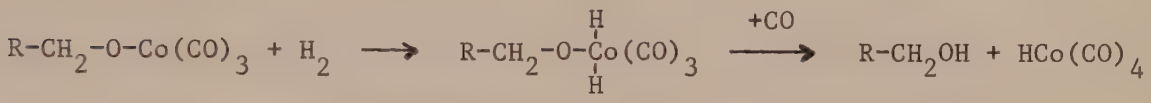
Température (°C)	P_{H_2}/P_{CO}	Durée (mn)	Composition (g/100g)			
			Alcools	Aldéhydes	Polyesters	Stéarate de méthyle
150	4	26	25,0	46,0	16,0	13
	2	19	22,0	68,0	0	10
	1	37	15,0	75,0	0	10
	0,5	54	17,0	82,5	0	5
	0,25	122*	12,0	77,5	0	4
190	4	19	49,5	5,0	34,5	11
	2	20	50,0	5,0	39,0	6
	1	40	49,0	9,5	37,5	4
	0,5	72	36,5	22,0	36,5	5
	0,25	72*	13,5	60,0	0	5

* Réactions incomplètes - essai à 150°C : 6,5% d'oléate de méthyle
essai à 190°C :21,5% d'oléate de méthyle.

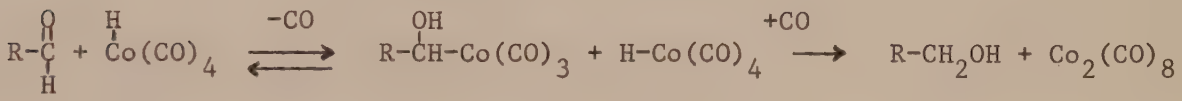
on peut envisager deux voies selon le type de liaison qui s'établit entre le carbonyle et le cobalt, -O-Co ou -C-Co :

- Sur la base des données cinétiques MARKO propose un mécanisme avec une espèce intermédiaire comportant des lacunes électroniques (47) :





- ALDRIDGE et JONASSEN (40) postulent un mécanisme impliquant une C- addition de l'hydrure :



A l'appui de cette hypothèse il faut citer l'addition de $HCo(CO)_4$ sur les époxydes (48) :

D.- Influence de la concentration en cobalt.

NATTA (49) a montré que la réaction d'hydroformylation des α-oléfines est d'ordre 1 par rapport au cobalt lorsque température et pressions partielles sont favorables à la conversion de Co^{++} en $HCo(CO)_4$. Ce résultat est cohérent avec le mécanisme de l'hydroformylation et le principe général de la catalyse homogène.

Les effets de la concentration en catalyseur sur la spécificité et sur la sélectivité ont également été étudiés. Une quantité importante de précurseur tend à provoquer l'augmentation des produits lourds et à diminuer le rendement en produits valorisables (50). De même, la formation des aldéhydes

ramifiés à partir des α-oléfines est favorisée lorsque la proportion de catalyseur est augmentée (38).

L'influence de la concentration en acétate de cobalt sur la durée de la réaction à 150°C (160 bars, pressions partielles égales) est reportée sur la Figure 7. Les valeurs donnant des durées de réactions raisonnables se situent entre 0,25 et 1,1% de Co par rapport à l'oléate de méthyle.

L'effet de la concentration en acétate de cobalt sur la composition des produits de la réaction a été recherché. Les résultats sont groupés dans le Tableau III.

TABLEAU III

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN COBALT

Pression totale 160 bars - $P_{H_2} = P_{CO}$ -$(AcO)_2Co$

Température (°C)	Co (g/100g)	Composition (g/100g)			
		Aldéhydes	Alcools	Polyesters	Stéarate de méthyle
150	0,1	82,0	10,0	0	8
	0,2	85,0	8,0	0	7
	0,5	78,5	11,5	0	10
	1,0	75,0	15,0	0	10
	2,0	66,0	22,0	0	12
190	0,1	32,0	40,5	22,5	5
	0,2	16,5	45,5	34,0	4
	0,5	5,0	55,5	34,5	5
	1,0	9,5	49,0	37,5	4
	2,0	0	54,5	41,5	4

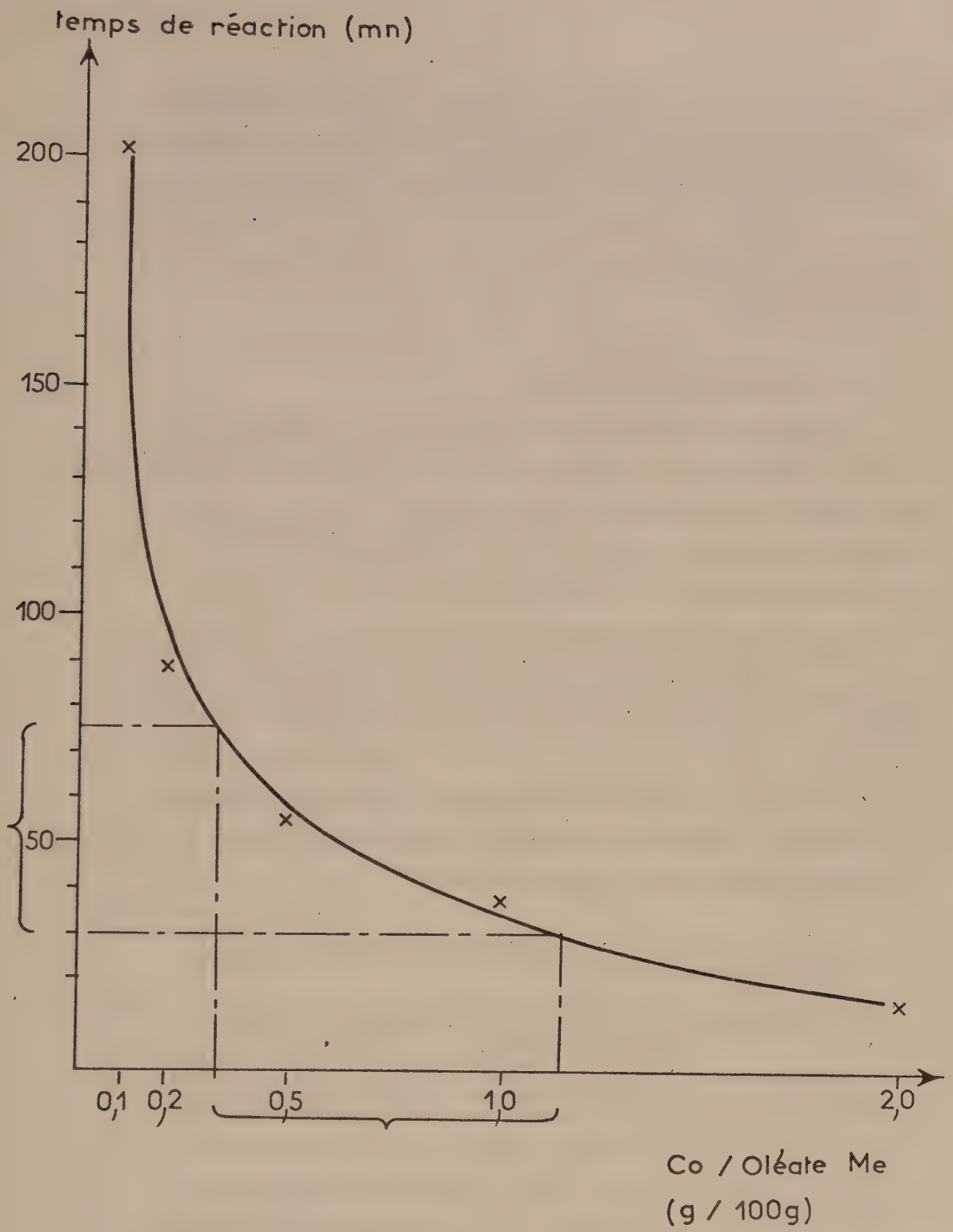


Figure 7 - Influence de la concentration en cobalt sur la durée de réaction.

Les compositions trouvées sont du même ordre que celles déjà rencontrées. On remarque cependant que les aldéhydes augmentent lorsque la concentration en cobalt diminue. Ce phénomène peut être utilisé pour orienter la réaction préférentiellement vers la formation des aldéhydes (150°C, 0,1 à 0,2% Co) ou des alcools (190°C, 2,0% Co).

E.- Influence des solvants.

La question s'est posée de savoir si un solvant pouvait jouer un rôle dans l'orientation de la réaction, par stabilisation des complexes intermédiaires par exemple. Quelques travaux ont été effectués dans ce sens (51). Le principal effet observé est un ralentissement de la réaction en milieu apolaire (52).

Nous l'avons vérifié dans le cas de l'oléate de méthyle en utilisant l'éther et le benzène (0,5 ml/g oléate) et $Co_2(CO)_8$ comme précurseur, de façon à opérer dès le départ en milieu homogène. A 130°, la réaction dure 57 mn sans solvant, 187 mn dans l'éther et 225 mn dans le benzène. La composition des produits est inchangée : aldéhydes de 70 à 80%, alcools de 10 à 20%, stéarate de méthyle environ 10%.

L'emploi de solvant ne présente donc pas d'intérêt.

F.- Evolution de la réaction en fonction du temps.

L'étude de la cinétique d'une réaction fait partie des moyens d'approche du mécanisme. De grands progrès dans la connaissance des principales étapes de l'hydroformylation ont pu être réalisés par l'étude cinétique de réactions stoechiométriques (53). Dans le cas d'une hydroformylation catalytique, et a fortiori lorsqu'on met en jeu un précurseur et non le catalyseur lui-même, l'étude cinétique devient très délicate et conduit à des données qui ne sont pas exploitables. Se posent en plus de nombreux problèmes techniques tels que celui des prélèvements, du maintien des variables à un niveau constant et de la précision des analyses.

Nous avons pensé que le fait de suivre la réaction en fonction du temps en nous attachant à préciser l'évolution des réactifs et des produits de la réaction apporterait de nouveaux éléments d'information.

Pour cela, nous avons procédé à une série d'essais à 150 et à 190°C, en arrêtant la réaction au moment voulu comme indiqué sur les courbes expérimentales P = f (t) (Figures 8 et 9).

L'évolution des différents constituants est reportée graphiquement sur les Figures 8 et 9.

1°/ Réactions à 150°C. (Figure 8)

On constate les phénomènes suivants :

- l'essai correspondant au point (a) est arrêté au moment précis où la pression atteint la valeur maximale calculée. L'acétate de cobalt est récupéré inchangé, de même que l'oléate de méthyle.

- à partir du point (b) $Co_2(CO)_8$ commence à apparaître (spectre IR). En même temps se forment les premiers aldéhydes. L'acétate de cobalt ne disparaît cependant totalement qu'au niveau du point (d).

- les réactions secondaires (hydrogénation de la double liaison et du groupement aldéhyde) commencent très tôt, pratiquement en même temps que la réaction principale.

- l'oléate ne disparaît vraiment qu'entre les points (d) et (e).

Dans l'ensemble le rapport entre les différents constituants reste constant du début à la fin de la réaction.

2°/ Réactions à 190°C (Figure 9).

Le phénomène est dans l'ensemble différent, et met mieux en relief les relations entre les divers constituants.

- l'oléate disparaît très rapidement, au point (d) il n'y en a pratiquement plus dans le milieu.

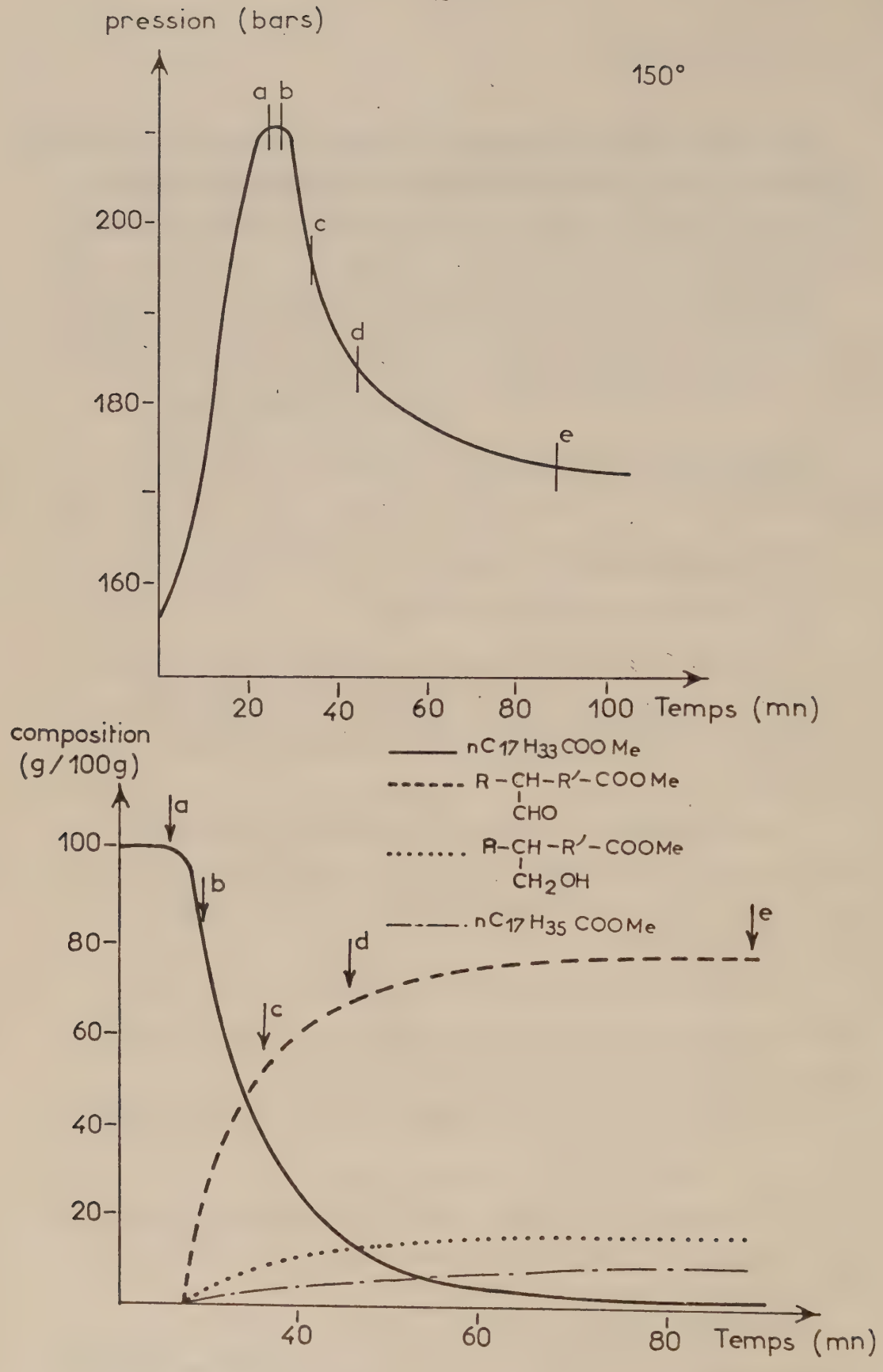


Figure 8 - Evolution de la composition des mélanges réactionnels en fonction du temps à 150°C.

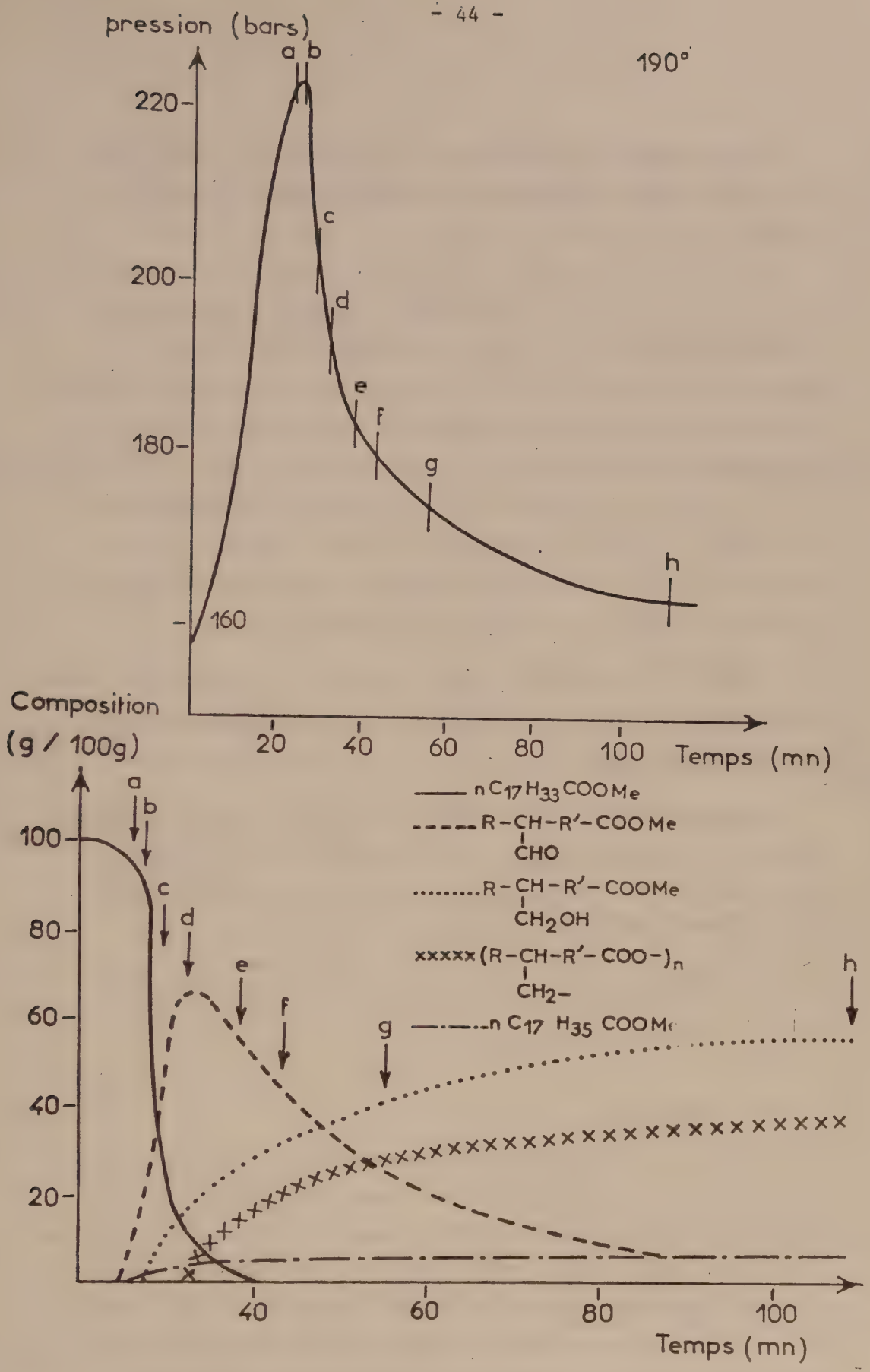


Figure 9 - Evolution de la composition des mélanges réactionnels en fonction du temps à 190°C.

- les aldéhydes apparaissent dès le point (a) (rappelons qu'à 190°C la pression maximale n'atteint jamais la valeur attendue).

- lorsque les aldéhydes atteignent environ 25%, point (b), les alcools apparaissent. Les aldéhydes diminuant brutalement à partir du point (d), les alcools devraient croître pour atteindre un maximum. En fait, le phénomène n'est pas saisissable car la réaction d'alcoolyse conduisant aux polyesters débute précisément au point (d).

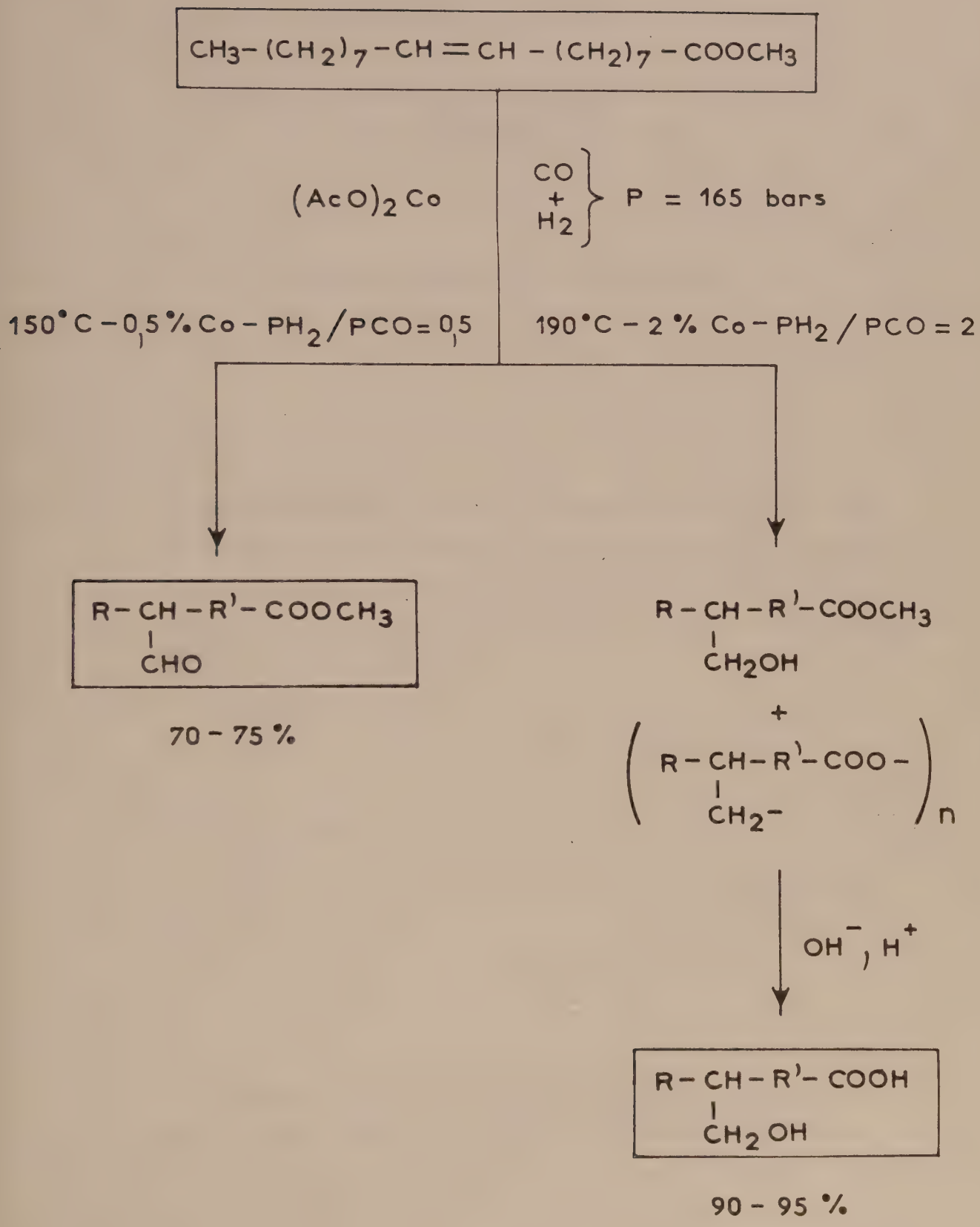
- à partir du point (e) l'hydroformylation proprement dite est terminée, mais la consommation de gaz se poursuit car la réaction continue par la réduction des aldéhydes en alcools et la transformation de ces derniers en polyesters.

A 190°C, le critère de stabilisation de la pression est sujet à caution par suite de l'importance des réactions secondaires consommatrices de gaz.

Le temps n'apparaît pas comme une variable importante de la réaction d'hydroformylation. Pour la synthèse des aldéhydes on ne peut éviter la formation des alcools et du stéarate, il est par conséquent nécessaire de mener la réaction à son terme, jusqu'à disparition de l'oléate. Il en est de même pour les alcools, dont une partie se retrouve inévitablement engagée dans les polyesters.

G.- Conclusion.

Au cours de cette étude préliminaire de la réaction d'hydroformylation de l'oléate de méthyle, nous avons été amené à retrouver certains phénomènes déjà connus et à en mettre d'autres en évidence. Après avoir précisé la nature des produits formés et leur origine, nous avons entrepris l'étude des effets produits par les principales variables expérimentales. Cette étude nous a permis de définir les conditions optimales pour la synthèse d'aldéhydes ou pour la synthèse d'alcools, qui sont résumées dans le schéma ci-après.

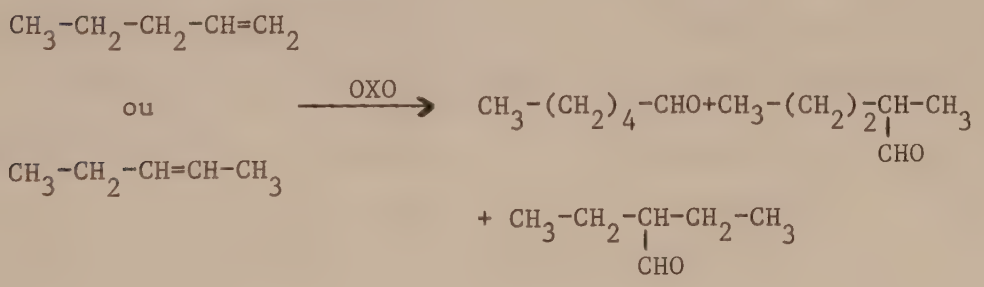

CH3-(CH2)7-CH=CH-(CH2)7-COOCH3
(AcO)2Co
CO + H2
P = 165 bars
150°C - 0,5 % Co - PH2/PCO = 0,5
190°C - 2 % Co - PH2/PCO = 2
R-CH-R'-COOCH3
CHO
70 - 75 %
R-CH-R'-COOCH3
CH2OH
+
R-CH-R'-COO-
CH2-
n
OH-, H+
R-CH-R'-COOH
CH2OH
90 - 95 %

CHAPITRE II

ETUDE DES PHENOMENES D'ISOMERISATION

Un inconvénient majeur de la réaction d'hydroformylation est la formation d'aldéhydes isomères. Le phénomène est général. Il se produit aussi bien au cours des réactions stoechiométriques qu'au cours des réactions catalytiques, et concerne pratiquement toutes les oléfines isomérisables.

Par exemple, dans les mêmes conditions, le pentène-1 et le pentène-2, conduisent aux mêmes aldéhydes (54) :



L'isomère normal est toujours prépondérant mais la proportion des trois isomères dépend de l'oléfine de départ.

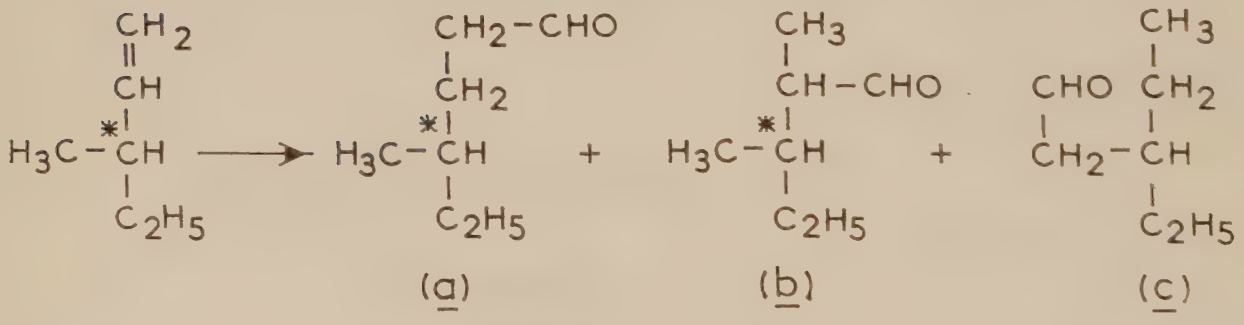
Le phénomène se retrouve avec les oléfines symétriques, quelle que soit leur géométrie (55) :

$$CH_3-(CH_2)_2-CH=CH(CH_2)_2-CH_3 \xrightarrow{OXO} CH_3-(CH_2)_7-CHO$$

Cis ou trans — 54 à 57%

L'origine des isomères de position et leur mécanisme de formation, ont fait l'objet de nombreux travaux fondamentaux, dont les conclusions sont parfois contradictoires car le phénomène est loin d'être simple.

Il semble bien que les isomères proviennent d'un déplacement de la double liaison, causé par $HCo(CO)_4$ et influencé par la température, la pression partielle de CO et d'éventuels effets de solvants (38, 45, 46). PINO a pu démontrer le processus d'isomérisation d'une oléfine, en étudiant l'hydroformylation du (+) (S) méthyl - 3 pentène - 1 et en suivant la racémisation des aldéhydes obtenus (56, 57) :



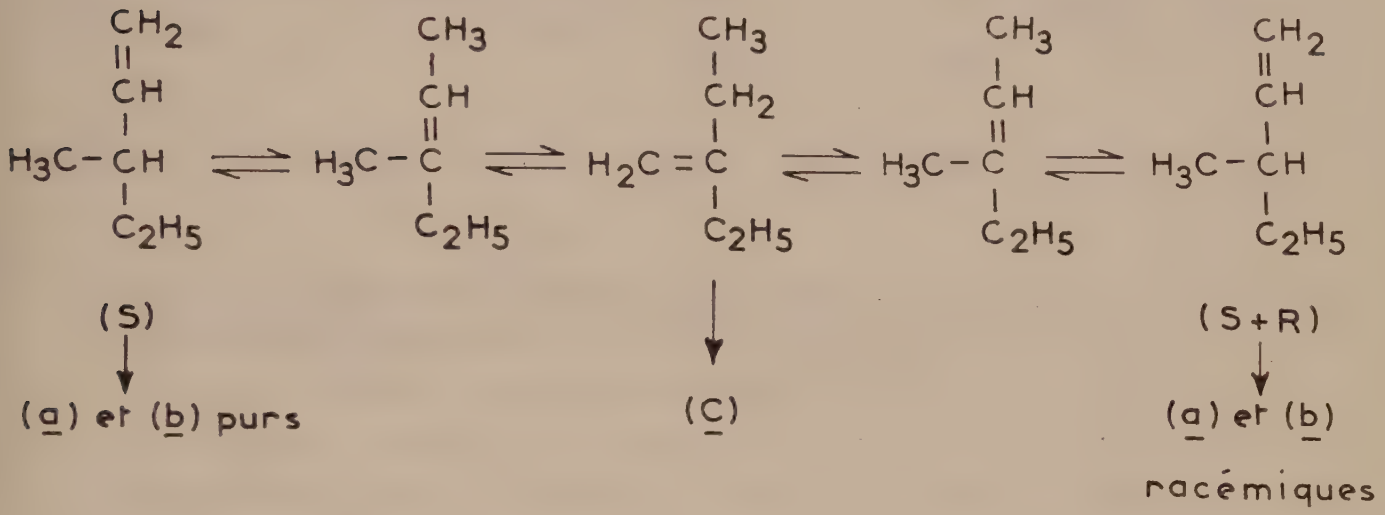
Il constate les faits suivants :

- le degré de racémisation est d'autant plus élevé que la pression partielle de CO est plus faible.

- quelles que soient les conditions, il apparaît toujours l'isomère (c).

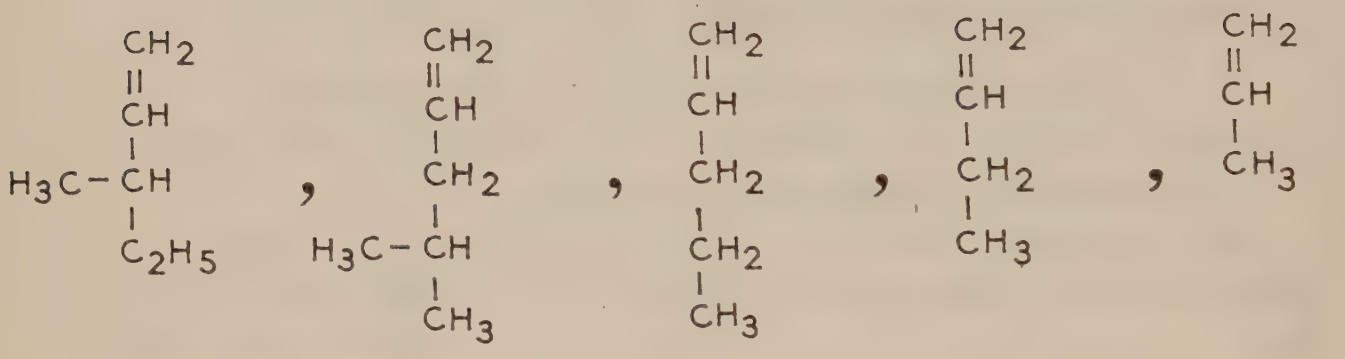
- les proportions de (a), (b) et (c) sont respectivement 93/4/3 à 90° et 60/20/19 à 180°C.

Ces observations s'interprétent par un déplacement de la double liaison, par l'intermédiaire d'une série d'équilibres rapides qui provoquent la racémisation de l'oléfine :



L'effet des conditions opératoires sur la répartition des aldéhydes isomères n'est pas seul en cause, la structure de l'oléfine intervient également. Ainsi, dans des conditions peu isomérisantes, PINO indique que le rapport r_1 = aldéhyde normal / aldéhyde α-méthylé, est de l'ordre de 40.

Dans des conditions semblables, PIACENTI trouve que ce rapport dépend de l'oléfine (46) :



r = 40 ; r = 8,9 ; r = 5,4 ; r = 3,9 ; r = 4,0

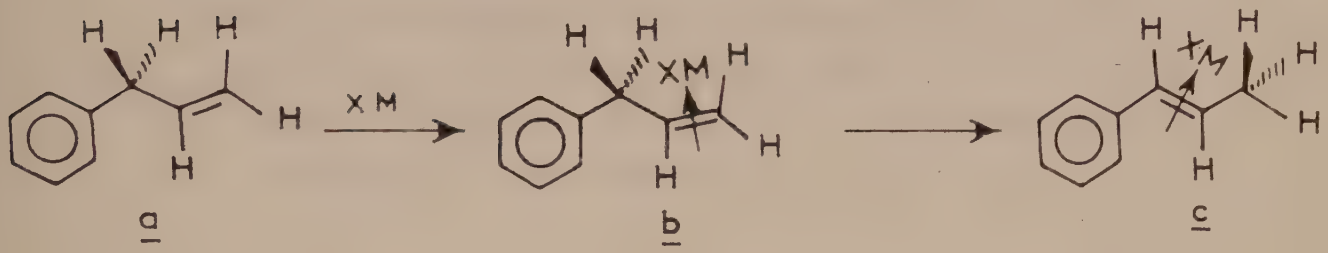
La répartition des aldéhydes isomères ne paraît pas avoir de relation avec l'isomérisation des oléfines. GOLDFARB et ORCHIN (58) ont montré que la vitesse d'hydroformylation du pentène-1 est trois fois plus grande que celle du pentène-2. Or, lorsque la réaction est arrêtée à un moment où le taux de conversion est encore relativement bas, les deux oléfines sont récupérées pratiquement inchangées. Il faut donc admettre que la formation d'aldéhyde normal à partir d'une oléfine interne, n'implique pas nécessairement l'isomérisation de celle-ci en α-oléfine (thermodynamiquement défavorisée). La différence de vitesse observée, pourrait être due à la différence de vitesse initiale de complexation π, qui serait l'étape cinétique déterminante. Nous aurons plusieurs fois l'occasion de revenir sur ce point plus loin.

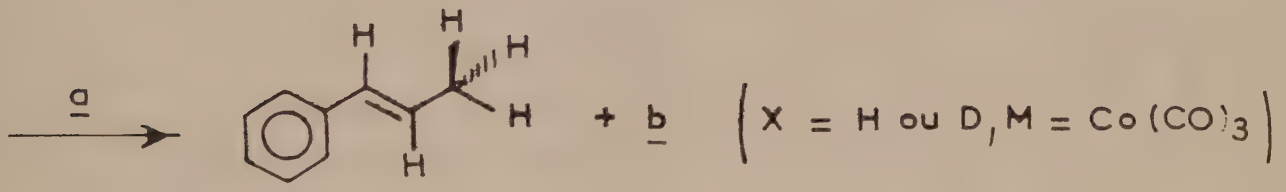
L'isomérisation des oléfines est causée par $HCo(CO)_4$. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour tenter de justifier les faits observés.

1°/ Migration d'hydrogène [1, 3] (59) :

L'allylbenzène a traité par $HCo(CO)_4$ s'isomèrise en propénylbenzène d. Le même traitement par $DCo(CO)_4$ conduit au même résultat, mais

l'incorporation de deutérium ne dépasse pas 5%. Ces résultats sont interprétés en terme de transfert allylique intramoléculaire d'un hydrogène en α du noyau sur le carbone 1 :





Ce processus est en accord avec la forme en S de la courbe de vitesse, mais la migration d'hydrogène [1, 3] , nécessite des états de transition peu compatibles avec les règles de WOODWARD-HOFFMANN concernant les déplacements sigmatropiques. La présence d'un métal de transition comportant des orbitales d vacantes peut, cependant, permettre un tel processus et contribuer à justifier la très faible incorporation de deutérium (60). En fait, ce dernier point peut être expliqué d'une autre façon (addition-élimination [1,2]) (61).

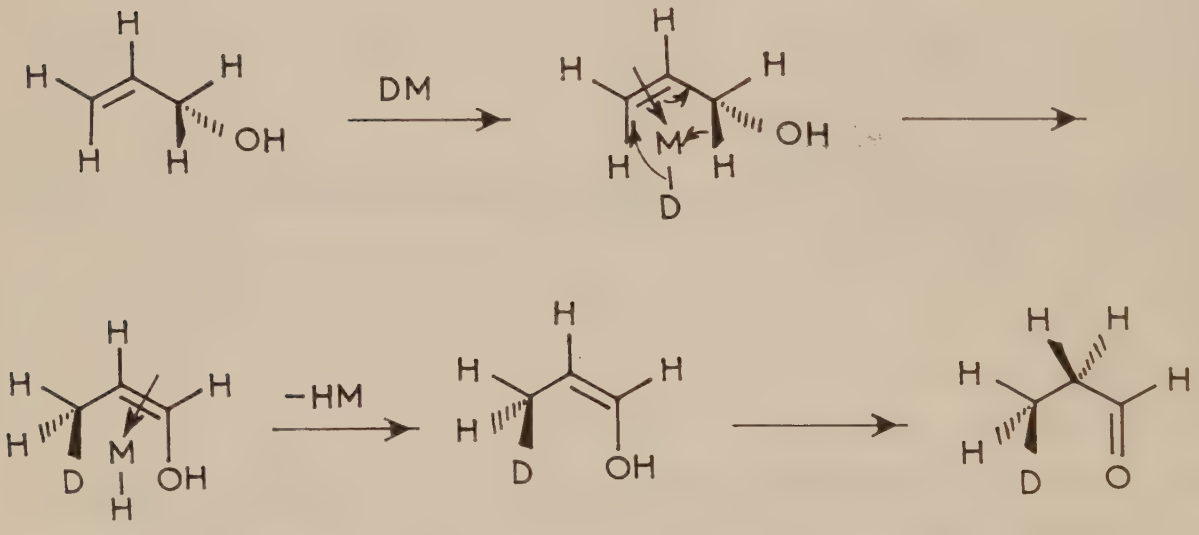
2°/ Echange allylique [1, 3] :

Ce mécanisme est basé sur l'interprétation du résultat de l'isomérisation de l'alcool allylique en propanal par

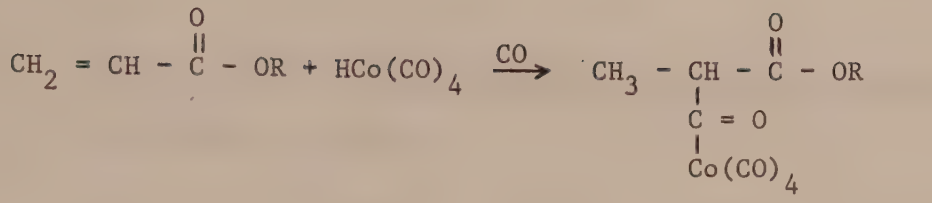
$HCo(CO)_4$ (62) :

$$CH_2 = CH - CH_2OH \xrightarrow{HCo(CO)_4} CH_3 - CH_2 - CHO$$

Avec $DCo(CO)_4$, on constate que le deutérium s'incorpore exclusivement sur le carbone 3, d'où l'hypothèse d'un échange allylique [1, 3] , déjà avancée pour expliquer des réactions analogues avec $Fe(CO)_5$ (63) :



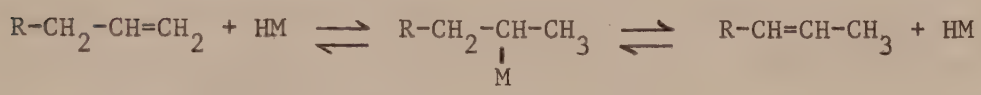
Un mécanisme par addition-élimination [1, 2] , rend compte tout aussi bien de l'incorporation sélective du deutérium, pourvu que l'addition soit exclusivement du type MARKOWNIKOV. C'est précisément le cas pour les oléfines terminales, comportant un groupement électron-attracteur sur l'un des carbones sp2 (64).



Un mécanisme par addition-élimination [1,2] , ne peut donc pas être exclu.

3°/ Addition-élimination [1, 2] :

Ce mécanisme a été proposé il y a plus de 10 ans (11) :

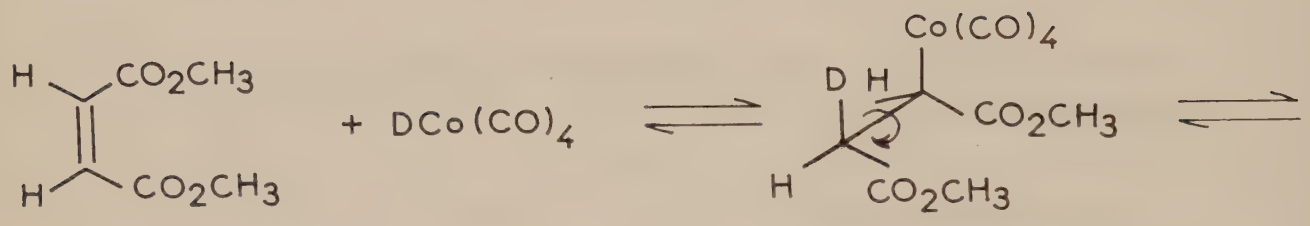


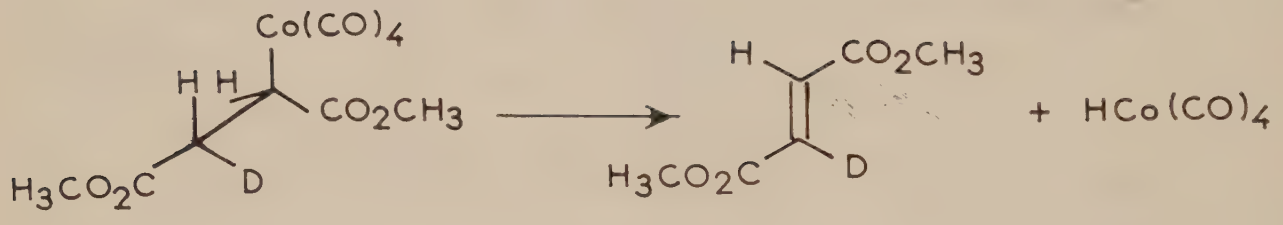
L'utilisation simultanée d'oléfines tritiées et non tritiées a permis de montrer, par l'échange ^{3}H-^{1}H le caractère intermoléculaire du processus (65).

Pratiquement tous les exemples d'isomérisation d'oléfines, stoechiométriques ou catalytiques, par $HCo(CO)_4$ ou d'autres complexes, peuvent être expliqués par ce mécanisme (61). Ce qui n'exclut pas la possibilité d'invoquer les autres mécanismes, dans certains cas particuliers où la structure de l'oléfine joue un rôle prépondérant.

Le principe de l'addition-élimination [1, 2] de l'hydrure, rend compte également de l'isomérisation cis-trans. Le système maléate-fumarate en est un exemple (66). L'isomérisation cis-trans par $DCo(CO)_4$ est aisée dans des conditions très douces. On remarque que l'isomère cis ne contient pas de deutérium. Cela peut signifier que la conversion du maléate est irréversible, ou, ce qui est plus probable, que l'addition et l'élimination sont stéréo-

spécifiques (cis plutôt que trans) :





En résumé, au cours de l'hydroformylation les oléfines sont isomérisées par $HCo(CO)_4$ qui provoque, à la fois le déplacement de la double liaison et le changement de géométrie, par échange rapide entre complexes π et σ . Dans le cas de longues chaînes, nous nous sommes posé les questions suivantes :

- quelle importance qualitative et quantitative revêt l'isomérisation de la double liaison ?

- quelle est son incidence sur la distribution des aldéhydes isomères ?

L'essentiel de ce chapitre a pour objet de répondre à ces deux questions.

I.- MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES D'ISOMERISATION DANS LE CAS DE L'OLEATE DE METHYLE.

Nous avons été amené à nous préoccuper des phénomènes d'isomérisation se produisant au cours de l'hydroformylation de l'oléate de méthyle, à la suite de deux observations :

- l'une concerne un essai arrêté en cours de réaction, dans lequel on décèle la présence de liaisons éthyléniques trans, IR : γ (CH) 967 cm^{-1}.

- l'autre a été faite sur un produit de réaction complète, dont le chromatogramme comporte plusieurs pics peu intenses, de part et d'autre du pic principal des aldéhydes. Ces pics ont été attribués à des isomères de position.

Les aldéhydes résultant de l'hydroformylation de l'oléate de méthyle sont difficiles à manipuler parce qu'ils s'oxydent rapidement à l'air. Dans le but de procéder à des séparations et d'essayer de caractériser un ou plusieurs des isomères supposés, nous avons oxydé les aldéhydes en acides, et avons travaillé sur diesters :

$$R\text{-}\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOCH_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} R\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOCH_3 \xrightarrow{CH_3OH,H^+} R\text{-}\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOCH_3$$

Le chromatogramme des diesters est en tous points comparable à celui des aldéhydes. Il comporte notamment un pic (représentant 8 à 10% de la somme des constituants) de V_R nettement plus élevé que le pic principal. Nous avons pu isoler le composé correspondant par cristallisation, et nous l'avons caractérisé comme étant le nonadécanedioate de méthyle, $CH_3OOC(CH_2)_{17}COOCH_3$:

F : 59°C, litt. 60.

R M N : pas de signaux à δ = 0,90 ppm (absence de CH_3)

singulet (6H) à δ = 3,70 ppm ($COO\ CH_3$)

triplet (4H) à δ = 2,25 ppm ($-CH_2-COOCH_3$)

La présence de cet isomère est surprenante car elle implique la formation intermédiaire d'un ω-alkylcobaltcarbonyle, $(CO)_4CoCH_2-(CH_2)_{16}-COOCH_3$, qui ne peut provenir que de l'octadécène-17 oate de méthyle, $CH_2=CH-(CH_2)_{15}-COOCH_3$.

Il faut donc admettre que la double liaison s'est déplacée dans une partie des chaînes oléiques, de la position 9 initiale jusqu'à la position 17. Il n'y a pas de raison qu'elle ne se soit pas également déplacée vers le carbométhoxyle, jusqu'à la position 2 ($CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-COOCH_3$), pour donner l'aldéhyde à structure malonique, le formyl-2 octadécanoate de méthyle, $CH_3-(CH_2)_{15}-CH\lesssim^{CHO}_{COOCH_3}$.

Nous avons cherché le diester correspondant (CPG, CCM, RMN) mais il n'a pas été possible de le mettre en évidence.

Ces premières constatations posent déjà un certain nombre de questions auxquelles nous avons essayé de répondre.

II.- ISOMERISATIONS DE L'OLEATE DE METHYLE AU COURS DE L'HYDROFORMYLATION.

A.- Etude des isomérisations en fonction du temps.

Nous avons repris les produits d'hydroformylation obtenus à 150 et 190°C en fonction du temps, et décrits dans le chapitre précédent. Dans chacun d'eux, nous avons isolé, par chromatographie sur alumine, la fraction esters éthyléniques n'ayant pas réagi, en vue d'en étudier les modifications structurales:

Température (°C)	Durée de Réaction (mn)	Proportion d'esters éthyléniques (g/100g)	
		trouvée par CPG	isolée par CPL
150	26	100	100
	28	82	81
	35	38	38
	45	12	10
190	25	94	93
	27	73	71
	30	30	31
	32	5	4

1/ Identification et détermination des isomères.

Dans la chaîne droite d'un ester éthylénique à 18 carbones, la double liaison peut occuper 16 positions et à chaque position (sauf la position 17), correspondent deux formes géométriques. Si, comme nous le pensons, la double liaison migre pendant l'hydroformylation, aussi bien vers CH_3 que vers $COOCH_3$, nous pouvons attendre à la limite 16 isomères de position, dont 15 peuvent être cis et trans. L'analyse d'un tel mélange comporte évidemment quelques difficultés.

La distinction entre isomères cis et trans est relativement aisée, soit par IR (d'après la bande à 967 cm^{-1}), soit par CCM sur support argenté (les oléfines cis qui donnent des complexes stables avec l'ion Ag^+, sont plus retenues que les trans). L'une et l'autre technique se prêtent assez bien à des déterminations quantitatives.

Pour les isomères de position, la situation est plus compliquée car les procédés d'investigation sont limités

et peu sensibles (*). Par C C M on ne sépare que l'isomère Δ-2. Il en est de même par C P G. conventionnelle (V_R Δ2 > V_R Δ3 à Δ17).

Sur colonne capillaire, il est possible de séparer des groupes d'isomères, mais en raison des interférences entre isomères de position de géométrie différente, il est nécessaire de procéder à une séparation préalable entre série cis et série trans. GUNSTONE (68, 69), qui a réalisé la synthèse des 16 isomères de position estime, d'après leurs données chromatographiques individuelles, qu'à l'intérieur d'une même série la séparation de tous les isomères est possible, à l'exception du groupe Δ 5 à Δ 9. Cette opinion est certainement optimiste car malgré l'emploi d'une colonne capillaire efficace (24 000 plateaux théoriques), nous n'avons pu obtenir que 6 pics pour la série cis et 5 pour la série trans, après séparation des deux séries par CPL sur support argenté (Figure 10).

Face à des mélanges d'isomères aussi complexes, la seule voie est la dégradation oxydative suivie de l'analyse par CPG des fragments libérés. Nous avons fait appel à la méthode de Von RUDLOFF (70) qui consiste à scinder la chaîne en deux ions carboxylates, par l'intermédiaire du couple d'oxydants MnO_4^-, IO_4^- qui agit en milieu aqueux homogène :

$$CH_3-(CH_2)_m-CH=CH-(CH_2)_n-COO^- \xrightarrow{MnO_4^-,\ IO_4^-} CH_3-(CH_2)_m-COO^- + {}^-OOC-(CH_2)_n-COO^-$$

Les acides sont ensuite libérés et estérifiés par le méthanol. La présence des 16 isomères, entraîne la libération de 32 fragments dont les différences de volatilité et de polarité compliquent l'analyse par CPG. Il est nécessaire de recourir à la programmation

---

(*) Des travaux récents (67), font état de la possibilité d'adapter valablement l'ozonolyse réductive, suivie de l'analyse quantitative simultanée de tous les fragments par CPG sur de nouvelles phases de la série OV.

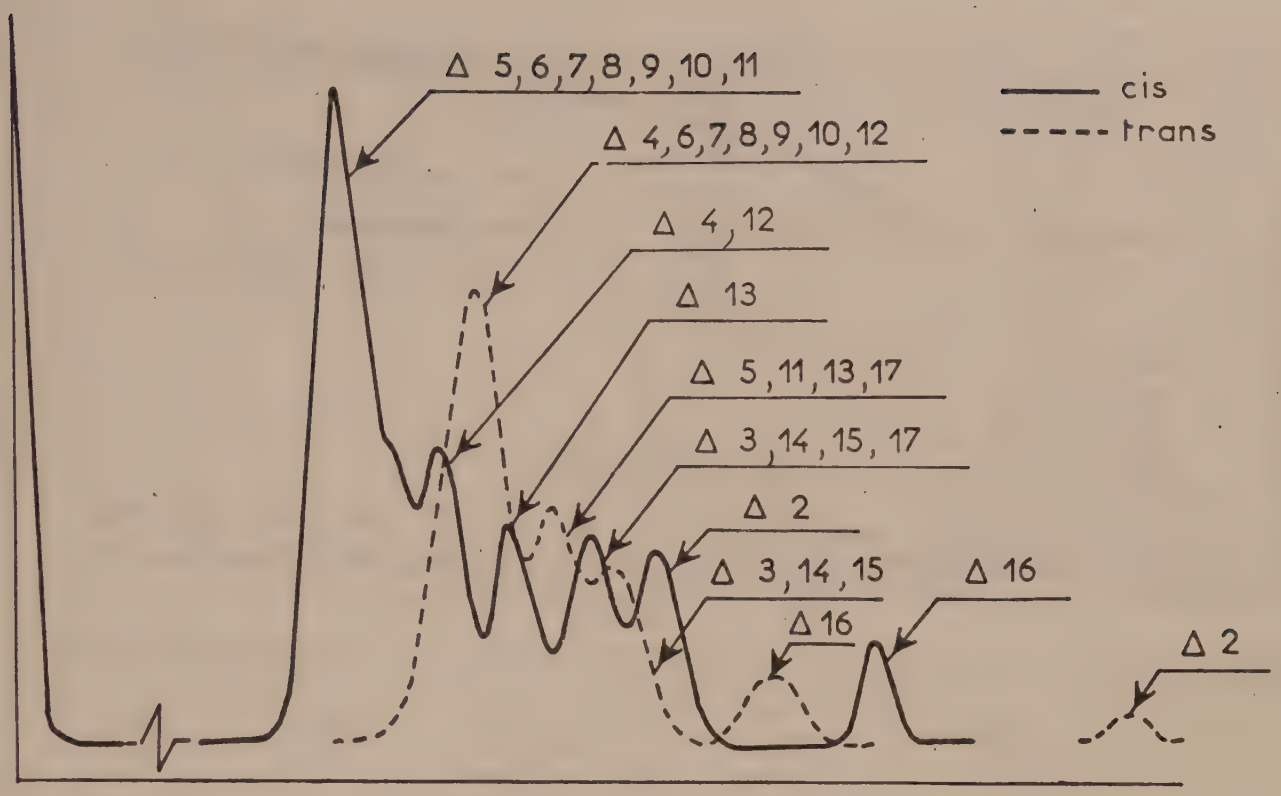


Figure 10 - Chromatogramme sur colonne capillaire des isomères de position éthyléniques.

de température et d'utiliser des phases polaires à la limite de leur stabilité thermique. Dans ces conditions, l'interprétation qualitative est précise, comme le montre l'exemple de la Figure 11, mais l'interprétation quantitative n'est qu'approximative.

En conséquence, pour le problème posé, nous avons procédé comme suit :

- dans la fraction esters éthyléniques, les isomères trans sont

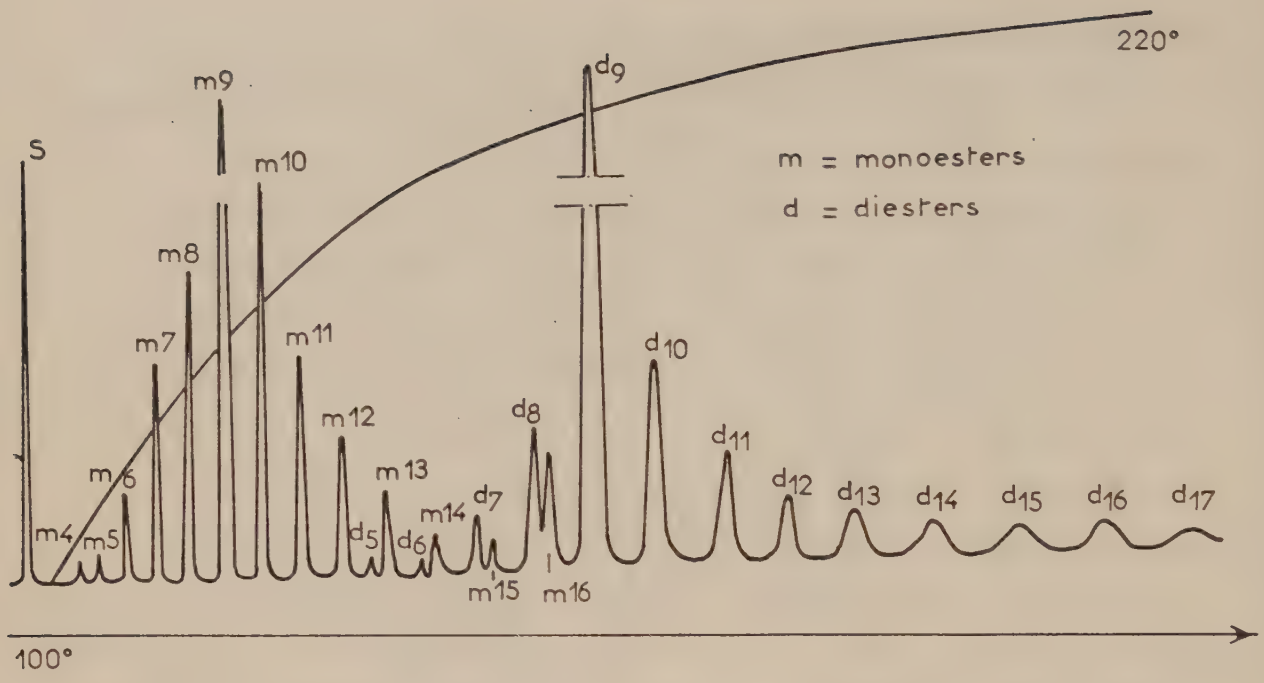


Figure 11 - Chromatogramme des produits de dégradation oxydative d'un essai d'isomérisation de l'oléate de méthyle.

estimés par mesure du coefficient d'extinction de la bande à 967 cm^{-1} (71) (*)

- les esters sont saponifiés et les acides dégradés comme indiqué plus haut.

(*) On postule pour cela que le coefficient d'extinction est le même pour tous les isomères, et que la vibration δ (CH) n'est pas perturbée par les effets de structure (cas des CH_3-CH = CH- et de -CH = CH - $COOCH_3$). Les valeurs trouvées sont dans l'ensemble confirmées par les analyses par C.C.M. sur support argenté.

- les produits de dégradation sont méthylés et analysés en CPG.

2/ Résultats.

Les résultats obtenus à partir des essais définis précédemment sont groupés dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

ETUDE DES PHENOMENES D'ISOMERISATION EN FONCTION DU TEMPS

Temp. (°C)	Temps (mn)	Points des courbes (Fig. 8 et 9)	Taux d'isomères Trans	Isomères de position
150	26	a	0	Traces de Δ 7 à Δ 11
	28	b	8	Δ 2, à Δ17, avec prédominance du Δ 9,
	35	c	25	
	45	d	65	
190	25	a	5	Δ 2, à Δ17, avec prédominance du Δ 9,
	27	b	35	
	30	c	43	
	32	d	66	

On note d'abord que l'isomérisation géométrique et la migration des doubles liaisons sont des phénomènes simultanés qui se produisent dès que les cobaltcarbonyles apparaissent dans le milieu (IR : doublets à 1869 - 1834 cm^{-1} et 2068 - 2020 cm^{-1}).

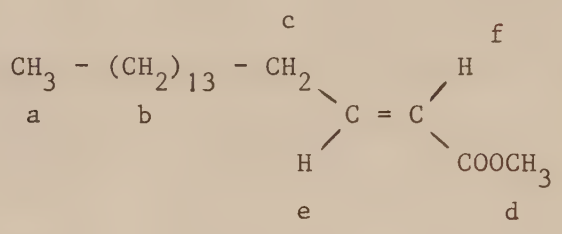
Le rapport cis/trans est de l'ordre de 1/3, ce qui est en bon accord avec la valeur admise à la position d'équilibre,

quels que soient les réactifs mis en jeu et le mécanisme de stéréoisomérisation (72).

Tous les produits étudiés sont fortement isomérisés. Les liaisons éthyléniques occupent toutes les positions possibles, de 2 à 17, mais leur distribution est inégale, l'isomère de départ (Δ9) restant toujours prépondérant.

La formation d'isomère Δ 2, $CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-COOCH_3$, est mise en évidence dans tous les produits.

Cet isomère a été repéré grâce à la présence d'héxadécanoate de méthyle, $CH_3-(CH_2)_{14}-COOCH_3$, dans les produits de dégradation. Sa structure a été confirmée après isolement par CPL sur alumine, par ses données spectroscopiques, il s'agit de l'isomère trans :



RMN :

a, massif, 3H, 0,90 ppm .

b, massif, 26H, 1,33 ppm .

c, massif, 2H, 2 - 2,42 ppm .

d, singulet, 3H, 3,67 ppm .

e, triplet dédoublé, 5,73 ppm, J_{f-c} = 1,3 Hz, J_{ef} = 16 Hz,

f, triplet dédoublé, 6,90 ppm, J_{ec} = 6,4 Hz

IR : ν (C=C) 1630 cm^{-1}, γ (CH) 955 cm^{-1}.

L'ensemble de ces résultats semble indiquer que les réactions d'isomérisation de l'oléate de méthyle et sa conversion en aldéhydes sont concomitants. L'isomérisation

cis/trans constatée et la prépondérance de l'isomère de position de départ, sont en bon accord avec un mécanisme impliquant des équilibres rapides entre complexes π et σ (addition-élimination [1, 2]). En première approximation la migration de la double liaison ne semble pas plus orientée vers une extrémité de la chaîne que vers l'autre, mais il est probable que les conditions opératoires ne sont pas favorables au développement du phénomène.

B.- Recherche de l'origine des isomérisations.

Dans le but de préciser les interactions oléfine-cobalt-carbonyles, nous avons fait agir successivement, $Co_2(CO)_8$, $HCo(CO)_4$ et $(AcO)_2Co$, sur l'oléate de méthyle. Nous avons choisi des conditions analogues à celles de l'hydroformylation, mais destinées à éviter que celle-ci ne se produise. Pour cela, nous avons opéré en l'absence de l'un des gaz de synthèse ou des deux, en fixant la durée de contact à 60 mn et la température aux valeurs convenables. Les produits obtenus ont été analysés par IR, CPG et par dégradation. Les résultats obtenus figurent dans le Tableau V.

1/ Cas du dicobaltoctacarbonyle.

En présence d'hydrogène seul, $Co_2(CO)_8$ catalyse l'hydrogénation de l'oléate de méthyle à 150°C :

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOCH_3 + H_2 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} CH_3-(CH_2)_{16}-COOCH_3$$

En l'absence d'hydrogène, sous pression de CO, $Co_2(CO)_8$ provoque une isomérisation géométrique et une migration des doubles liaisons plus importante à 190 qu'à 150°C. A ces deux températures, le complexe est récupéré inchangé, et on constate la formation de traces de produits d'hydroformylation :

$$R-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-R'-COOCH_3 \quad \text{et} \quad R-\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}-R'-COOCH_3$$

TABLEAU V

ISOMERISATION DE L'OLEATE DE METHYLE PAR DES COMPOSES DU COBALT

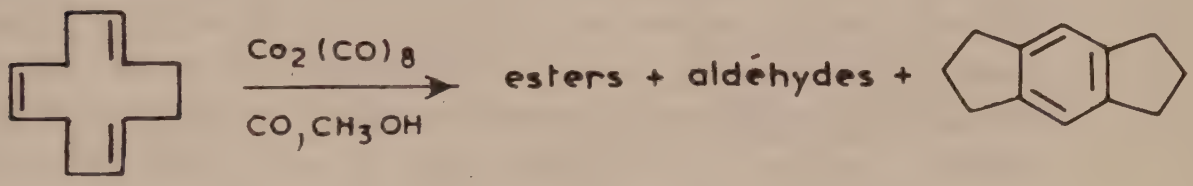
Durée de la réaction 60 mn ; pression 160 bars ; par mole d'oléate : $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole, $(AcO)_2Co$ 2.10^{-2} mole, $HCo(CO)_4$ 10^{-1} mole

Dérivé du cobalt mis en jeu	Temp. (°C)	Gaz	Produits récupérés	Proportion Trans/cis	Isomères de position
$Co_2(CO)_8$	150	H_2	Stéarate de méthyle cobalt métallique	-	-
"	150	CO	Esters éthyléniques aldéhydes branchés $Co_2(CO)_8$	25/75	Δ 2 à Δ 17, avec prédominance du Δ 9
"	190	CO	Esters éthyléniques aldéhydes et alcools branchés $Co_2(CO)_8$	65/35	Δ 2 à Δ 17
"	150	N_2	Esters éthyléniques Cobalt métallique	63/37	Δ 2 à Δ 17
"	190	N_2	Esters éthyléniques Cobalt métallique	57/43	Δ 2 à Δ 17, avec prédominance du Δ 9.
$HCo(CO)_4$	25	CO	Esters éthyléniques aldéhydes branchés $Co_2(CO)_8$		
$(AcO)_2Co$	190	CO	Esters éthyléniques aldéhydes et alcools branchés $Co_2(CO)_8$	47/53	Δ 2 à Δ 17, avec prédominance du Δ 9.

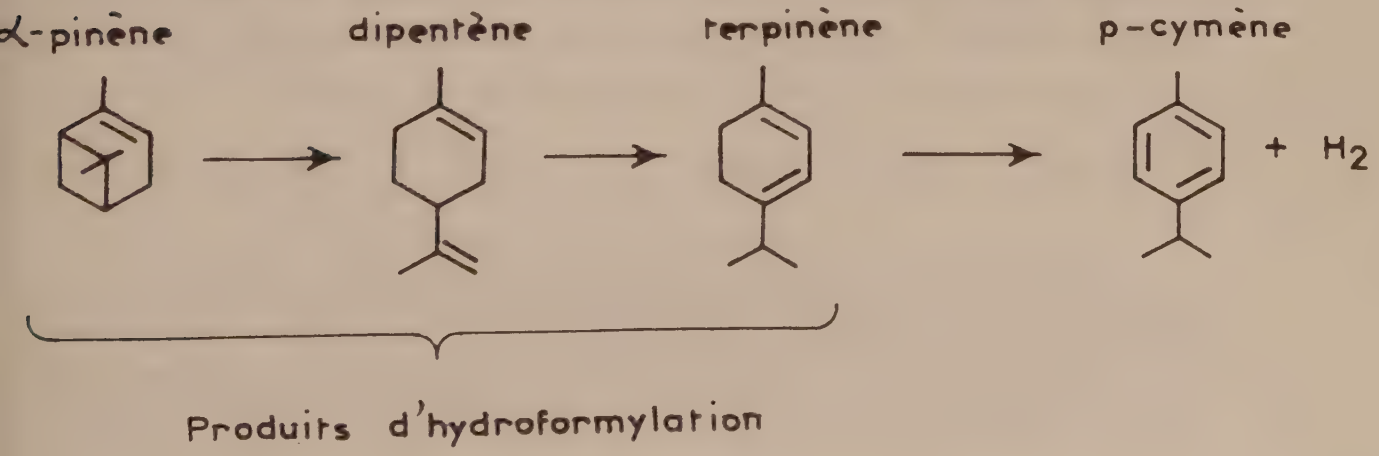
Bien qu'à l'état de traces, la présence de ces composés est surprenante puisqu'il n'y a pas d'hydrogène dans le milieu et que, par conséquent, $HCo(CO)_4$ ne peut se former.

On peut admettre que l'hydroformylation se produit aux dépens des protons de la chaîne, par un processus de déshydrogénation, $Co_2(CO)_8$ fonctionnant comme transporteur d'hydrogène. Des cas analogues ont déjà été signalés mais le mécanisme n'a pas été élucidé :

- RÜLL (73) met en évidence la synthèse d'aldéhydes en l'absence d'hydrogène à partir de cyclododécatriène-1,5,9 ($C_{12}H_{18}$) et la formation concomitante de s-hydrindacène ($C_{12}H_{14}$) :



- CLEMENT et ORCHIN (74) en étudiant l'hydroformylation de plusieurs terpènes démontrent la formation générale de p.cymène. La complexité des produits d'hydroformylation et les données cinétiques, amènent ces auteurs à suggérer un schéma réactionnel unifié :



- NATTA (75) signale la formation de diphénylurée à partir d'aniline avec transfert d'hydrogène sur le styrène :

$$2\,C_6H_5-NH_2 + C_6H_5-CH=CH_2 \xrightarrow[Co_2(CO)_8]{CO} C_6H_5-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-C_6H_5 + C_6H_5-CH_2CH_3$$

Nous avons recherché les composés qui auraient pu être formés par déshydrogénation (diène, composé cyclique ...) mais nous n'avons pas pu les mettre en évidence.

Les résultats des essais d'isomérisation sous pression d'azote, indiquent que le phénomène est moins intense à 190 qu'à 150°C, contrairement à ce qu'on observe sous pression de CO. Cela est dû, vraisemblablement, à l'instabilité des cobaltcarbonyles. En fin de réaction on récupère, en effet, du cobalt métallique et non $Co_2(CO)_8$. Sous azote, il faut signaler de plus que l'on n'a pas mis en évidence la formation d'aldéhydes ou d'alcools.

2/ Cas de l'hydrocobalttétracarbonyle.

Plusieurs travaux font état de la synthèse d'aldéhydes par action directe de $HCo(CO)_4$ sur une oléfine ; ils mentionnent également les isomérisations subies par l'oléfine (11, 64, 76). $HCo(CO)_4$ étant la seule source d'hydrogène, on peut admettre que la formation des aldéhydes s'arrête lorsque le réactif est totalement converti en $Co_2(CO)_8$:

$$\diagdown C = C \diagup \; + CO + 2\,HCo(CO)_4 \longrightarrow H - \underset{|}{\overset{|}{C}} - \underset{|}{\overset{|}{C}} - CHO + Co_2(CO)_8$$

L'essai auquel nous avons procédé, dans le matériel reproduit sur la Figure 12, confirme cette hypothèse : à 25°C, on constate que l'oléate de méthyle est isomérisé, qu'il y a formation d'aldéhydes et que $HCo(CO)_4$ est transformé en $Co_2(CO)_8$. La température relativement basse, choisie

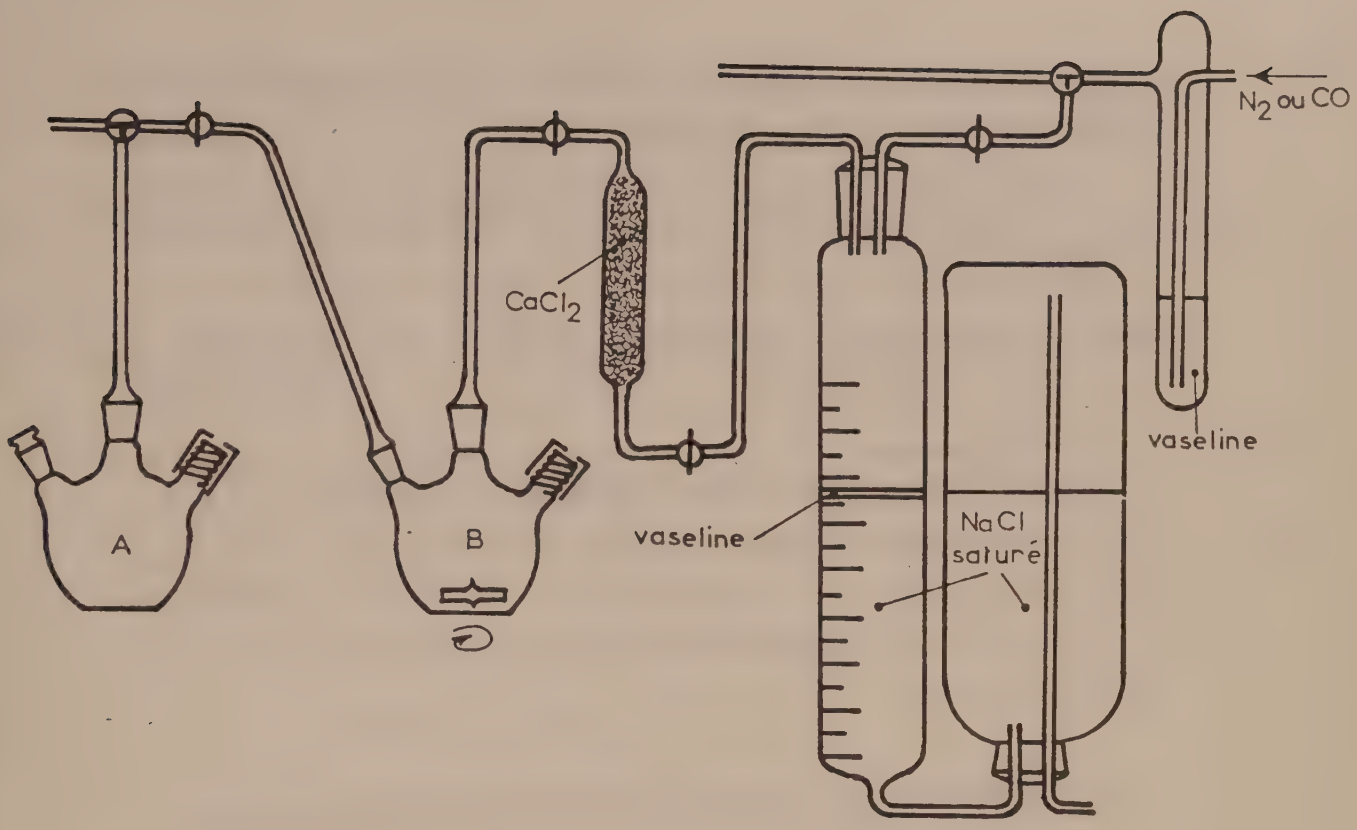


Figure 12 - Appareillage utilisé pour les essais à pression atmosphérique.

en fonction de la stabilité de $HCo(CO)_4$, explique que les isomérisations restent faibles.

3/ Cas de l'acétate de cobalt.

A 150°C, sous pression de CO l'acétate de cobalt n'est pas transformé et aucun phénomène particulier n'est observé. A 190°C, par contre, on décèle dans le milieu $Co_2(CO)_8$ et les isomères géométriques

et de position de l'oléate de méthyle. Il y a également formation de traces de produits d'hydroformylation.

Ce point est important car il confirme les résultats obtenus avec $Co_2(CO)_8$.

En conclusion, les résultats du Tableau V ne permettent pas de trancher définitivement entre $HCo(CO)_4$ et $Co_2(CO)_8$, ces deux complexes pouvant être à l'origine des phénomènes d'isomérisation constatés au cours de l'hydroformylation. La présence d'aldéhydes dans les essais utilisant une forme catalytique réputée inactive $Co_2(CO)_8$ ou $(AcO)_2Co$ est, cependant, en faveur de $HCo(CO)_4$ mais l'origine de l'hydrogène nécessaire à sa formation n'a pas pu être précisée.

III.- ORIENTATION ET CONTROLE DE L'ISOMERISATION DE POSITION DANS LES LONGUES CHAINES OLEFINIQUES.

Il ne ressort pas de ce qui précède que la distribution des isomères de position soit orientée par un effet quelconque : dans des conditions douces l'isomère de départ est prépondérant, dans des conditions brutales la distribution des isomères est à peu près statistique. Il peut y avoir deux raisons à cela : les effets inductifs et mésomères de $COOCH_3$ n'interviennent pas pour orienter le déplacement de la double liaison, ou alors, les conditions choisies, et notamment le temps, ne permettent pas d'atteindre l'équilibration.

On sait que plusieurs facteurs extrinsèques influencent la formation des isomères de position au cours de l'hydroformylation (température, pression partielle de CO, solvants). On ignore, par contre, l'effet des facteurs intrinsèques (structure de l'oléfine, nature du groupement fonctionnel) sur la stabilité thermodynamique relative des isomères éthylèniques qui régit, en fait, leur distribution.

Ce point est important, car à partir du moment où on connaît avec précision les raisons qui font qu'on aboutit à une distribution plutôt qu'à une autre, il est possible d'envisager de la modifier. Dans ce but, nous avons successivement examiné l'influence de la nature du groupement fonctionnel lié à une même chaîne et l'influence de la structure de la chaîne liée à un même groupement fonctionnel.

A.- Influence de la nature du groupement fonctionnel.

Nous avons comparé à l'ester $R\text{-}COOCH_3$, les composés suivants :

$R = cis\text{-}CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH = CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}$

Carbure $R - CH_3$

Acide $R - COOH$

Nitrile $R - CN$

Alcool $R - CH_2OH$

Les conditions ont été choisies comme suit : température 190°C, durée 1h, $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine, pression CO 160 bars.

1/ Cas du carbure :

Avec cette oléfine, dans laquelle les effets électroniques sont nuls ou négligeables, on trouve :

- une isomérisation géométrique importante (30% cis - 70% trans).

- une distribution pratiquement gaussienne des isomères de position, (Figure 13), avec une exception toutefois pour l'isomère-2, $CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}CH_3$, dont la proportion est plus élevée.

L' α-oléfine, très défavorisée par son instabilité, n'est présente qu'à l'état de trace.

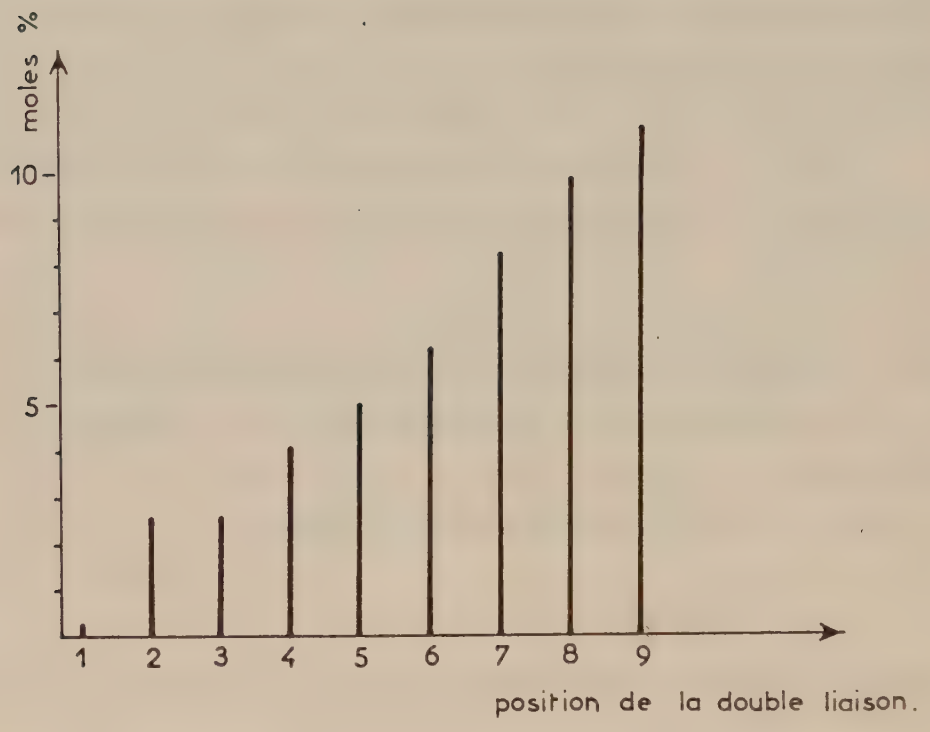


Figure 13 - Distribution des isomères de position éthyléniques après isomérisation de l'octadécène-9.

2/ Cas de l'acide et du nitrile :

Ces deux composés conduisent à des résultats identiques à ceux de l'ester :

- 65 à 70% d'isomères trans,
- distribution dissymétrique des isomères, le déplacement de la double liaison vers le groupement fonctionnel paraissant sensiblement

favorisé (Figure 14).

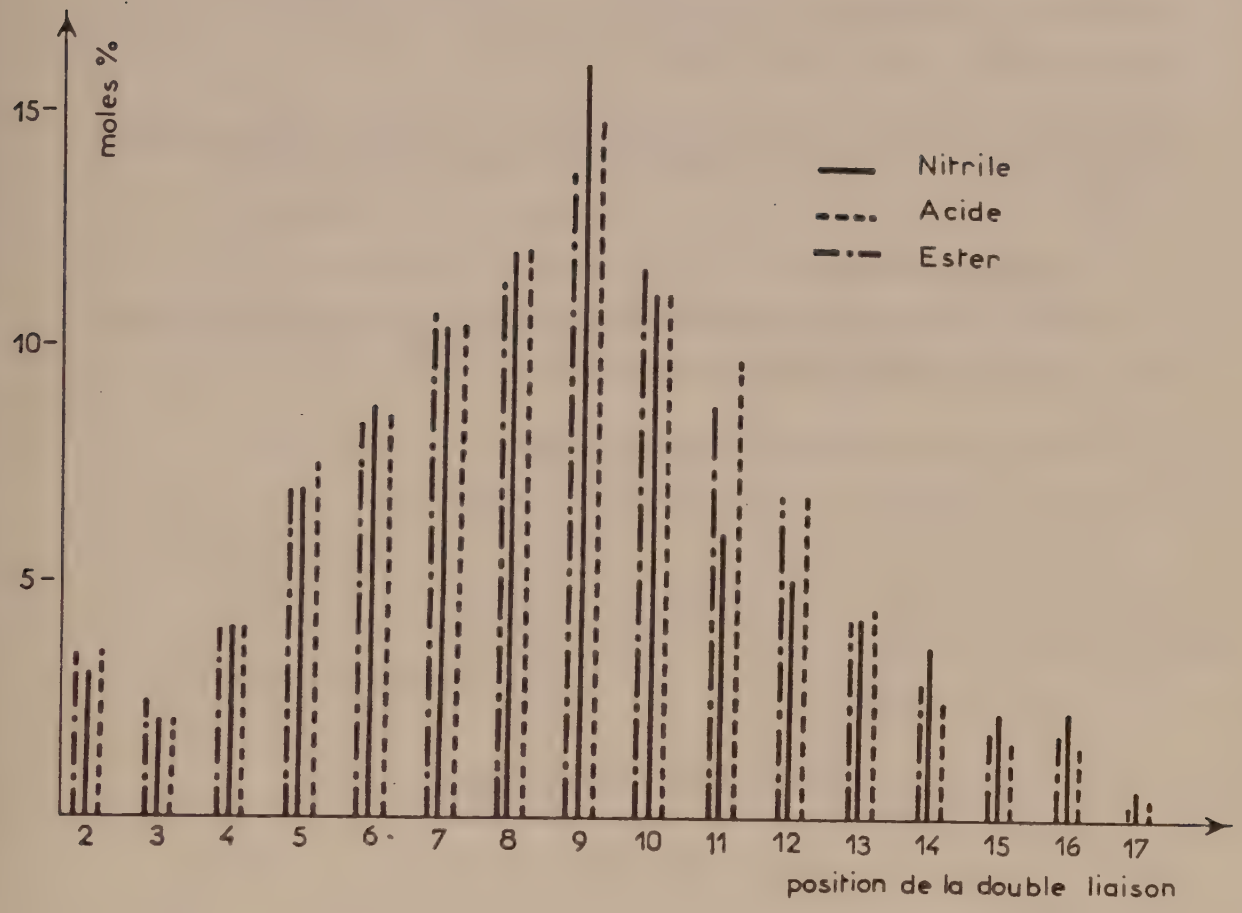


Figure 14 - Distribution des isomères de position éthyléniques après isomérisation, de l'oléate de méthyle, de l'acide et du nitrile oléiques.

Dans tous les cas, les valeurs trouvées pour l'isomère ω-éthylénique, $CH_2=CH-(CH_2)_{15}-X$, et pour l'isomère α,β-éthylénique, $CH_3-(CH_2)-CH=CH-X$, (X = $COOCH_3$, COOH, CN), s'écartent des valeurs attendues, les premières par défaut, les secondes par excès. Il est normal que les isomères ω-éthyléniques, moins stables, soient défavorisés, et

que les isomères α,β-éthyléniques, stabilisés par conjugaison avec $-\underset{|}{C}=O$ ou $-C\equiv N$, soient favorisés. Compte tenu des énergies de résonance relatives on pourrait, cependant, s'attendre à trouver des différences plus notables entre les proportions des trois isomères α,β-éthyléniques, telles que :

$$CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-C\equiv N \rangle CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-COOH \rangle CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-COOCH_3.$$

3/ Cas de l'alcool :

L'alcool est partiellement transformé en deux composés nouveaux par traitement par $Co_2(CO)_8$, sous CO :

- l'octadécanal (26%), $CH_3-(CH_2)_{16}-CHO$.

IR : ν(CH) 2674 cm^{-1}, ν(CO) 1695 cm^{-1}.

F : 38°C (litt. 38)

Semicarbazone : F : 108°C (litt. 108-109).

- un acétal (8%),

$$CH_3(CH_2)_{16}CH\begin{cases}O-(CH_2)_x-CH=CH-(CH_2)_y-CH_3\\ O-(CH_2)_x-CH=CH-(CH_2)_y-CH_3\end{cases}$$

$(x+y = 15)$

$$CH_3-(CH_2)_{16}-CH\begin{cases}O-CH_2-(CH_2)_n-CH_2-CH=CH-CH_2-(CH_2)_m-CH_3\\ O-CH_2-(CH_2)_n-CH_2-CH=CH-CH_2-(CH_2)_m-CH_3\end{cases}$$

a b e d b c f f c b a

d b c f f c b a

$(n + m = 12)$

RMN :

a, massif, 9H, 0,90 ppm

b, massif, 80H, 1,28 ppm

c, massif, 8H, 1,98 ppm

d, massif, 4H, 3,40 ppm

e, triplet, 1H, 4,35 ppm, $J_{e-b} \simeq 5$ Hz

f, massif, 4H, 5,35 ppm.

IR : ν (C-O-C) 1125 cm^{-1}.

Microanalyse : Calc. % : C 82,44 H 13,48
Tr. : 82,45 13,20

Après séparation de l'aldéhyde et de l'acétal par CPL, l'alcool éthylénique restant est dégradé. Le chromatogramme des esters et des acétates d'alcool-esters issus de la dégradation est difficile à exploiter, mais, dans son ensemble, il reflète une distribution des isomères de position analogue à celle des composés oléfiniques précédemment étudiés.

Si on prolonge la réaction d'isomérisation de l'alcool au-delà d'une heure, on constate que la proportion d'aldéhyde saturé augmente sensiblement ainsi que celle de l'acétal, celui-ci finit par prédominer après quatre heures de réaction en même temps qu'apparaissent d'autres produits, vraisemblablement des éthers vinyliques :

$$CH_3-(CH_2)_{15}-CH=CH-O-(CH_2)_x-CH=CH-(CH_2)_y-CH_3$$

$$(x + y = 15)$$

Il s'agit donc au total d'une réaction complexe comportant les étapes suivantes :

- migration de la double liaison de part et d'autre de la position initiale. La série d'équilibres est déplacée dès que l'énol apparaît dans le milieu pour donner l'aldéhyde :

$$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2OH \rightleftharpoons \cdots \rightleftharpoons$$

$$CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-CH_2OH \longrightarrow CH_3-(CH_2)_{15}-CH=CH-OH$$

$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_{16}-CHO.$$

L'isomérisation des alcools éthyléniques en aldéhydes ou cétones par les hydrures de métaux carbonyles a été signalée

à plusieurs reprises, mais toujours dans le cas de composés plus simples, dans lesquels la double liaison est très proche de l'OH (62, 77, 78). Lorsqu'il en est ainsi, l'isomérisation est beaucoup plus rapide, même dans le cas d'un alcool secondaire. Nous l'avons vérifié en traitant dans les mêmes conditions le ricinoléate de méthyle qui est converti à 45% en cétostéarate de méthyle :

$$CH_3-(CH_2)_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOCH_3$$

$$CH_3-(CH_2)_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_{10}-COOCH_3$$

- acétalisation de l'aldéhyde par l'alcool : c'est le facteur limitant de la réaction de conversion alcool éthylénique/ aldéhyde saturé, dont les applications en synthèse pourraient être envisagées sans cela. A la limite, le rendement molaire en aldéhyde libre peut être nul, et le rendement en aldéhyde combiné sous forme d'acétal ne peut atteindre que 33%, si l'acétalisation est totale.

- élimination de l'acétal en éther vinylique.

Cette réaction thermique est inévitable dans le domaine des longues chaînes, elle se produit même au cours de la CPG (79).

4/ Discussion :

Les résultats de ces expériences d'isomérisation ne démontrent pas avec une netteté suffisante l'effet d'orientation du groupement fonctionnel, sauf dans le cas de l'alcool, en raison de la formation de l'énol. Il n'y a notamment pas d'effet particulier des groupements stabilisants (C≡N et COOH). Dans tous les cas, il semble que le contrôle de la migration de la double liaison soit assuré par la stabilité thermodynamique respective des divers isomères. De toutes façons, l'équilibration ne parait pas atteinte dans les conditions choisies.

B.- Influence de la structure de la chaîne.

Deux raisons nous ont amené à changer de modèle : d'une part, les difficultés d'ordre analytique, rencontrées dans le cas des chaînes à 18 carbones, d'autre part, le fait qu'avec ces chaînes l'équilibration est certainement très longue à atteindre. Nous nous sommes tourné vers les deux esters undécénoïques suivants :

- l'undécylénate de méthyle, $CH_2=CH-(CH_2)_8-COOCH_3$,

et,

- le trans-undécène-2 oate de méthyle, $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-COOCH_3$,

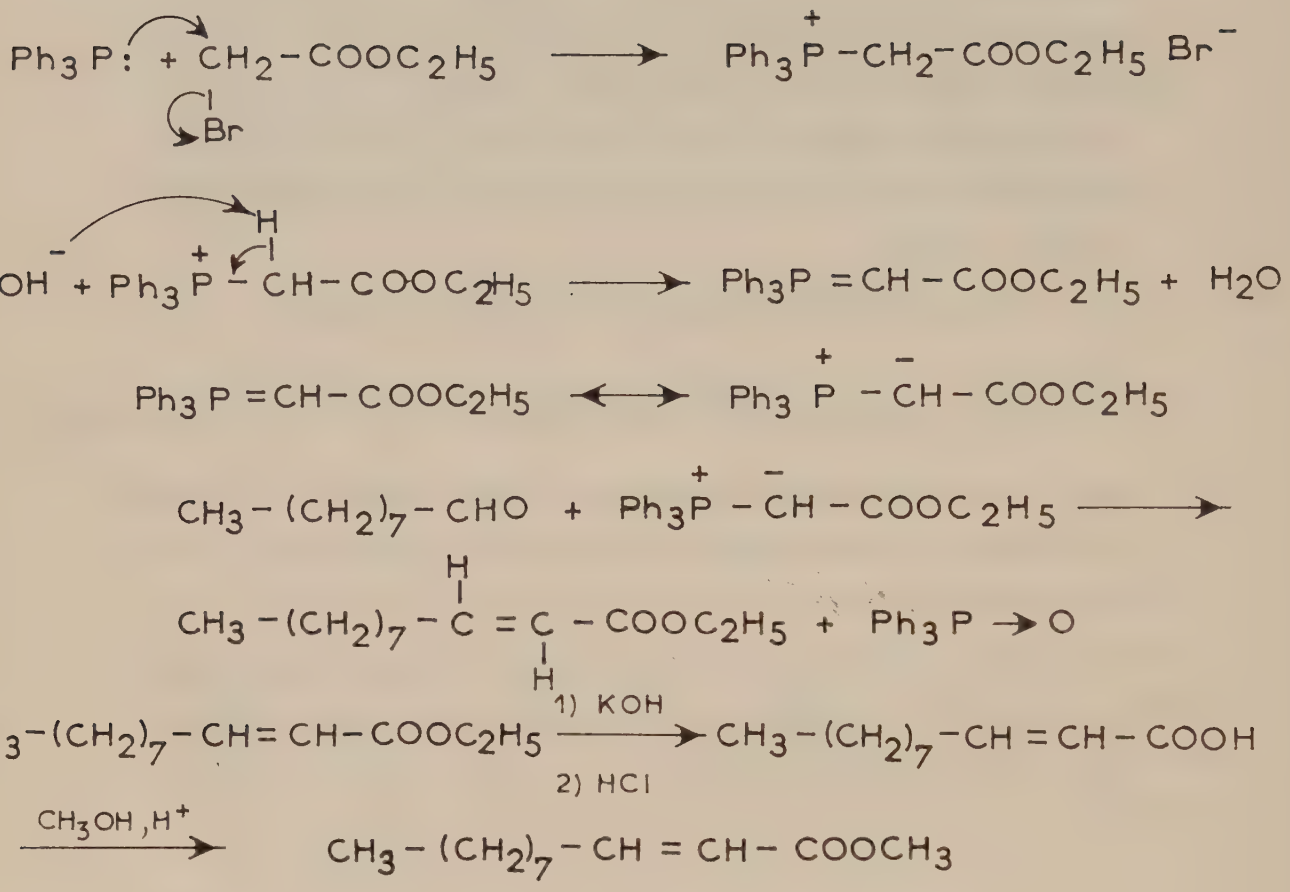
que l'on peut raisonnablement situer aux extrémités de l'échelle de stabilité thermodynamique des 9 esters isomères de la série undécénoïque.

Dans le cas d'homologues inférieurs (octène-2 et octène-7 oates de méthyle) DAMICO (80) a montré, en utilisant $Fe(CO)_5$ comme réactif d'isomérisation, qu'il était possible d'arriver à la même distribution d'isomères. Bien que les conditions de DAMICO soient notablement différentes des nôtres, nous pouvons considérer que l'équilibration sera réalisée, lorsque les deux undécénoates donneront la même distribution qualitative et quantitative des isomères.

1/ Préparation des deux isomères de départ.

L'undécène-10 oate de méthyle est un produit commercial. Nous l'avons purifié par distillation et avons vérifié qu'il ne contenait pas d'autre isomère (IR, CPG, dégradation).

L'undécène-2 oate de méthyle a été préparé à partir du produit de la réaction de WITTIG entre le n-nonanal et le carbéthoxyméthylène phosphorane, d'après le schéma ci-après inspiré de ISLER (81).



Rendement : 72 %

Les données spectroscopiques et chromatographiques indiquent que cette réaction donne uniquement le stéréoisomère trans :

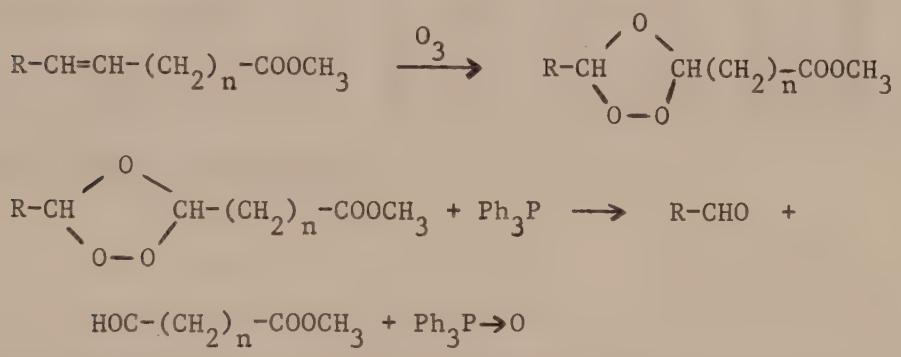
IR : ν(CO) 1724 cm^{-1}, ν(C=C) 1666 cm^{-1},
γ (CH) 982 cm^{-1}.

CPG : homogène sur Reoplex et sur SE 30.

RMN : Spectre identique à celui de l'octadécène-2 oate de méthyle, aux intensités près (p.62).

2/ Détermination des isomères de position.

Dans le but de pouvoir estimer la proportion de chaque isomère formé avec le maximum de précision, nous avons eu recours à une méthode de dégradation décrite récemment, basée sur l'utilisation de l'ozone, la réduction des ozonides en aldéhydes et l'analyse de ces derniers par CPG sur colonne d'OV 17 (67) :



3/ Résultats de l'isomérisation.

Nous avons recherché l'équilibration pour chaque isomère de départ en opérant à 190°C, sous 160 bars de CO avec des proportions de $Co_2(CO)_8$ et des durées de contact croissantes. La réaction est longue et nécessite des conditions sévères, très éloignées de celles de la réaction d'hydroformylation. L'équilibration est finalement atteinte après plus de 15h de chauffage, en présence de 5.10^{-2} mole de $Co_2(CO)_8$ par mole d'ester. La distribution des isomères est reportée graphiquement sur la Figure 15. Les valeurs trouvées sont très proches de celles de DAMICO (80), compte tenu de la différence de longueur de chaîne. En examinant la distribution des isomères on peut noter l'absence d'effet d'orientation du groupement $COOCH_3$; puisque $\Delta 2 < \Delta 5, \Delta 6, \Delta 7$.

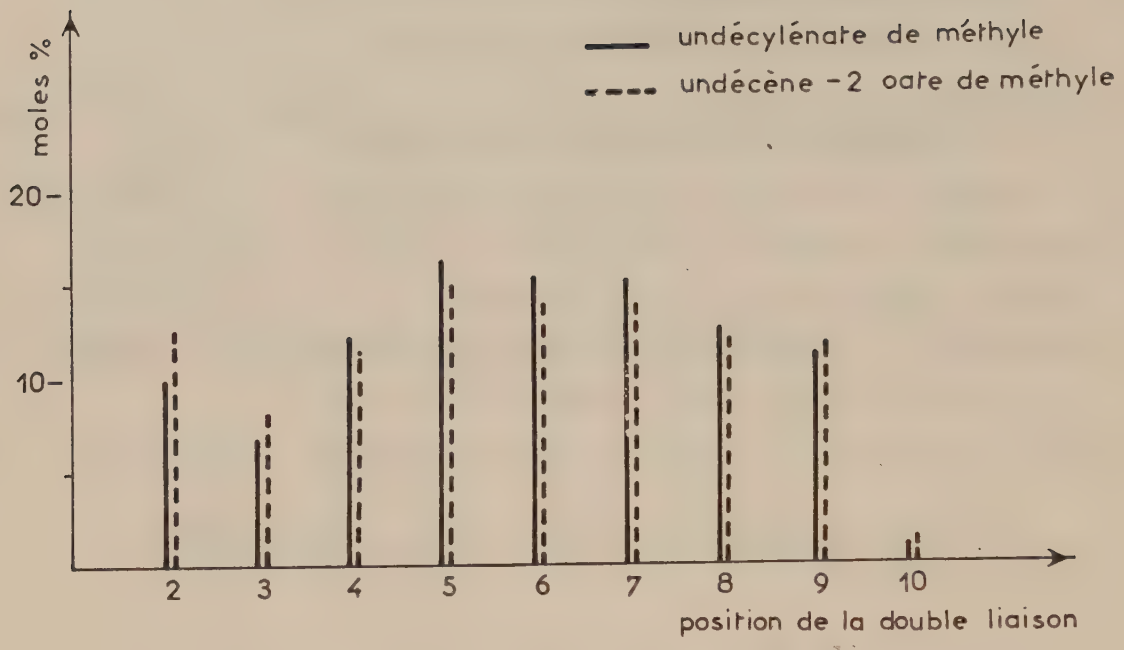


Figure 15 - Distribution des isomères de position éthyléniques après isomérisation de l'undécylénate et de l'undécène-2 oate de méthyle.

4/ Interprétation.

L'équilibration étant réalisée, on se trouve en face d'une distribution d'isomères qui, sans être inattendue, présente toutefois certaines particularités, telle que la prédominance des isomères $\Delta 5$, $\Delta 6$, et $\Delta 7$.

Nous avons postulé précédemment que l'isomérisation pouvait être régie par la stabilité thermodynamique relative des isomères. Il nous a paru intéressant de le vérifier dans le cas présent, en confrontant la distribution trouvée avec la distribution calculée sur la base de cette hypothèse. (*)

Une tentative analogue a été faite par MANUEL (82) dans le cas d'oléfine plus simple du type, hexène-1, méthyl-4 pentène-1 et méthyl-2 pentène-1, isomérisés par les complexes carbonylés du fer. Les valeurs calculées se sont révélées très proches des valeurs déterminées expérimentalement.

Il utilise pour cela, les valeurs d'équilibres thermodynamiques calculées (83) à partir des enthalpies libres de formation à 25°C données par les tables (84).

Le cas des undécénoates de méthyle est beaucoup moins simple que celui des héxènes, à cause de la présence de la fonction ester et de cinq carbones de plus dans la chaîne.

Les tables de données thermodynamiques ne permettent pas de prévoir directement la stabilité de chaque isomère concerné. En effet, comme on va le voir, les principes de calculs thermodynamiques de ROSSINI (83) exigent la connaissance de l'enthalpie libre de formation de chaque isomère à la température considérée, et de sa pression de vapeur, or, ces données ne sont pas connues.

Soit, par exemple, quatre isomères A, B, C, D. Si l'on considère l'équilibre en phase gazeuse :

$$A_{(gaz)} \rightleftharpoons B_{(gaz)}$$

(*) Nous remercions vivement Monsieur le Professeur TACHOIRE (Laboratoire de Thermochimie de l'Université de Provence) pour les conseils qu'il nous a prodigués et l'aide qu'il nous a apportée dans cette partie du travail.

On peut écrire :

$$(a)\quad \text{Log } K_B/K_A = \text{Log } K_B - \text{Log } K_A$$

K_A et K_B représentent les constantes d'équilibre des réactions de formation des composés A et B à partir des corps simples ; la connaissance de la valeur numérique de ces grandeurs permet de calculer le rapport des fractions molaires :

$$\frac{x_B}{x_A} = K_B/K_A.$$

De même, la connaissance des constantes K_C et K_D permet d'accéder aux rapports $\frac{x_C}{x_A}$ et $\frac{x_D}{x_A}$. Comme,

$$(b)\quad \frac{x_A}{x_A} + \frac{x_B}{x_A} + \frac{x_C}{x_A} + \frac{x_D}{x_A} = \frac{1}{x_A},$$

on peut obtenir la valeur numérique de chaque fraction molaire x_A, x_B, x_C, x_D.

Le problème qui se pose ensuite est de prévoir la composition du mélange liquide en équilibre avec la phase gazeuse qu'on vient de considérer. A une certaine température T, sa résolution implique d'abord qu'on connaisse l'expression de la tension de vapeur de chaque isomère A, B, C, D, en fonction de la température. Si P_A^*, P_B^*, P_C^* et P_D^* représentent ces tensions de vapeur à la température T, et si l'on admet que le mélange liquide se comporte de façon idéale, les pressions partielles P_A, P_B, P_C et P_D, dans la phase gazeuse, sont égales à :

$$(c)\quad \begin{aligned} P_A &= x_{A(liq.)}\ P_A^* & P_C &= x_{C(liq.)}\ P_C^* \\ P_B &= x_{B(liq.)}\ P_B^* & P_D &= x_{D(liq.)}\ P_D^* \end{aligned}$$

P représentant la pression totale,

(d) $P_A = x_A.P$, $P_B = x_B P$, $P_C = x_C P$, $P_D = x_D P$

(e) et $P = P_A + P_B + P_C + P_D$,

on déduit de ces égalités :

(f) $$x_{A(liq.)} = x_A \frac{P}{P^*_A} \qquad x_{C(liq.)} = x_C \frac{P}{P^*_C}$$

$$x_{B(liq.)} = x_B \frac{P}{P^*_B} \qquad x_{D(liq.)} = x_D \frac{P}{P^*_D}$$

Comme, (g) $x_{A(liq.)} + x_{B(liq.)} + x_{C(liq.)} + x_{D(liq.)} = 1$,

on peut écrire,

(h) $$P \left[\frac{x_A}{P^*_A} + \frac{x_B}{P^*_B} + \frac{x_C}{P^*_C} + \frac{x_D}{P^*_D} \right] = 1$$

L'équation (b) donnant la valeur numérique des fractions molaires dans la phase gazeuse, x_A, x_B, x_C, x_D, on peut connaître la pression totale P en reportant ces valeurs dans l'équation (h). La détermination de la composition de la phase liquide devient alors possible en utilisant les égalités (f).

On voit que pour mener à son terme ce calcul, il est nécessaire de connaître, pour chaque isomère, à la température T, à la fois la constante d'équilibre de formation à partir des corps simples et la pression de vapeur.

Dans le cas des héxènes étudiés par MANUEL (82), ces données sont fournies par les tables (84), alors qu'elles ne le sont pas dans le cas des undécénoates qui nous intéressent.

On trouve, cependant, dans la littérature (85) les valeurs numériques de $\log_{10} K_f$ (gaz) à différentes températures relatives à certains groupements : CH_3-, CH_2-, -CH=CH- (trans), CH_2=CH-, -COO-.

	à 500 K
$-CH_3$	- 0,105
$-CH_2$	- 3,008
-CH=CH-(trans)	- 11,656
$CH_2=CH$	- 9,707
$-C(=O)-O-$	34,778

En utilisant ces valeurs et les équations précédentes, nous parvenons à une composition en isomères pour la phase gazeuse qui serait la suivante :

$CH_2 = CH(CH_2)_8COOCH_3$	1,4%
Chaque autre isomère	12,8%.

Les résultats de cette première approche ne sont pas très éloignés des résultats expérimentaux, sauf pour l'isomère 3, $CH_3(CH_2)_6CH=CHCH_2COOCH_3$ (calculé 12,8%, trouvé 7-8%).

Ils concernent, cependant, une phase gazeuse et non une phase liquide, et ne permettent de plus, aucune distinction entre huit isomères.

De façon à essayer de préciser la situation de chaque membre du groupe que le calcul n'a pas permis de distinguer, nous avons pensé nous référer à des données thermodynamiques obtenues expérimentalement. Ces données, relatives à la série homologue des α-oléfines (86), concernent l'évolution du logarithme de la constante d'équilibre de formation :

$$\Delta G^\circ_{f(298K)} = - RT \text{ Log } K_f$$

En effet, un undécénoate de méthyle isomère quelconque :
$CH_3(CH_2)_mCH=CH(CH_2)_nCOOCH_3$ $\quad (m+n = 7)$
résulte de l'association de deux parties,

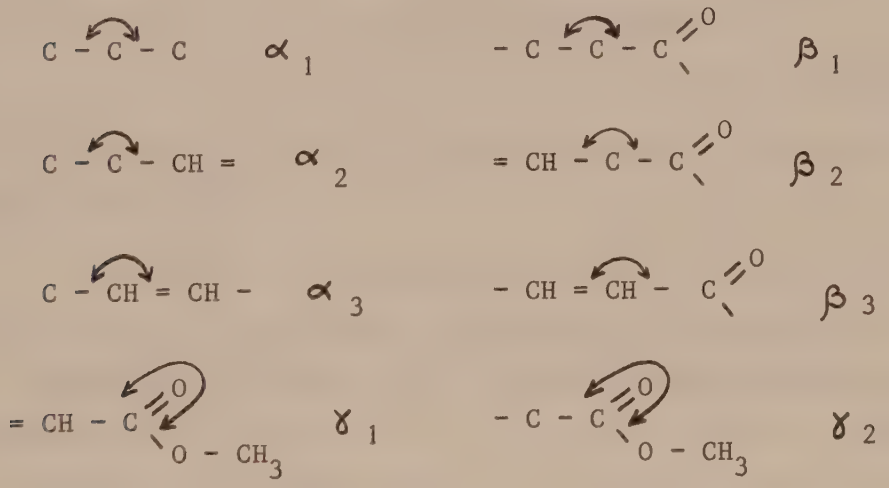
- une partie "carbure" à caractère oléfinique, $CH_3(CH_2)_mCH=CH-$, pour laquelle on peut utiliser les données thermodynamiques,

- une partie "ester" à chaîne droite saturée, $-(CH_2)_nCOOCH_3$, pour laquelle on n'a aucune donnée permettant de vérifier si l'évolution de Log K_f est du même ordre que pour l'autre partie.

Ainsi, l'absence de données ne nous permet pas de mener à bien l'évaluation quantitative de l'état d'équilibre que nous souhaitions faire.

Nous avons alors tenté de faire un bilan qualitatif fondé sur les "interactions" entre liaisons.

En effet, dans la série homologue concernée on peut considérer les "interactions" suivantes :



Chacun des isomères peut donc être décrit de la manière suivante :

$\Delta 2$ $\quad 6\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \beta_3 + \gamma_1$

$\Delta 3$ $\quad 5\alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_3 + \beta_2 + \gamma_2$

$\Delta 4$ $\quad 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \beta_1 + \gamma_2$

$\Delta 5$ $\quad 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \beta_1 + \gamma_2$

$\Delta 6$ $\quad 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \beta_1 + \gamma_2$

$\Delta 7$ $\quad 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \beta_1 + \gamma_2$

$\Delta 8$ $\quad 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_3 + \beta_1 + \gamma_2$

$\Delta 9$ $\quad 5\alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_3 + \beta_1 + \gamma_2$

$\Delta 10$ $\quad 6\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \beta_1 + \gamma_2$

Dans ce traitement, cependant, on ne tient pas compte des interactions stériques à travers la double liaison. Ce facteur peut être important, en particulier on devrait s'attendre à ce que les facteurs d'interaction stérique soient nettement différents de la moyenne dans le cas des isomères 2 et 9.

En définitive, cette description prévoit que les isomères 4, 5, 6, 7 et 8 sont identiques du point de vue de la somme des interactions entre liaisons.

Par contre, les sommes trouvées pour les isomères 2, 3, 9 et 10 sont différentes de celles des isomères 4, 5, 6, 7 et 8 et présentent également des différences entre elles.

A première vue, ces résultats sont confirmés par les valeurs expérimentales que nous avons obtenues et ils sont également en assez bon accord avec les observations de DAMICO, dans le cas des octènes -2 et 7 oates de méthyle, isomérisés en présence de $Fe(CO)_5$ (80).

Les proportions trouvées pour les isomères 2 et 3 s'expliqueraient, d'après DAMICO, par les effets mésomère et inductif du groupement carbométhoxyle, le premier tendant à stabiliser et le second à déstabiliser. Quand la double liaison se trouve en α, les deux effets se contrebalancent, ce qui fait que l'isomère 2 est de stabilité comparable à celle des isomères internes, dont la double liaison n'est pas sous la dépendance du groupement -COOR.

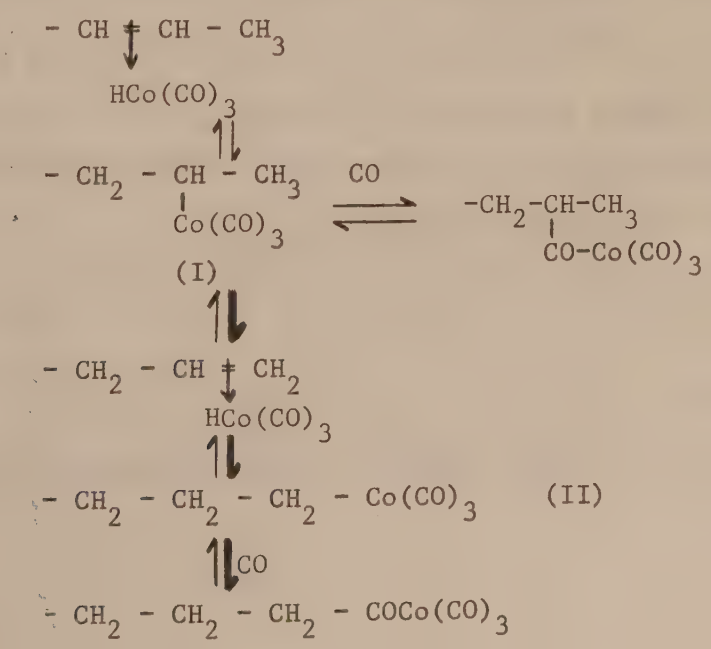
Le fait que l'isomère 3 soit beaucoup moins abondant que le 2, serait dû à l'effet inductif déstabilisant du groupement $-CH_2COOR$, par rapport à l'effet nettement stabilisant de -COOR sur l'isomère 2.

IV.- DISTRIBUTION DES ALDEHYDES ISOMERES DANS LES PRODUITS D'HYDROFORMYLATION DE L'OLEATE DE METHYLE.

Au début de ce chapitre, nous avons signalé la présence d'environ 10% d'aldéhyde normal, $OCH-(CH_2)_{17}-COOCH_3$, dans les produits d'hydroformylation de l'oléate de méthyle. Or l'ester ω-éthylénique, l'octadécène-17 oate de méthyle, $CH_2=CH-(CH_2)_{15}-COOCH_3$, qui est à l'origine de cet isomère ne dépasse jamais 2%. D'un autre côté, on ne peut jamais déceler l'aldéhyde à structure malonique, $CH_3-(CH_2)_{15}-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-COOCH_3$, provenant de l'hydroformylation de l'ester conjugué, $CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-COOCH_3$, alors que ce dernier représente toujours entre 3 et 5% des isomères éthyléniques.

Cette contradiction n'est qu'apparente, car les faits observés peuvent s'interpréter dans le cadre du mécanisme par addition-élimination [1, 2] :

- la formation de l'isomère normal est privilégiée parce que l'insertion de CO à partir de l'alkylcobaltcarbonyle (II) est cinétiquement favorisée par rapport à celle de l'alkylcobalt-carbonyle (I) :



- l'ester conjugué réagit avec $HCo(CO)_4$ en donnant en principe aussi bien le tricarbonylcobalt-2 que le tricarbonylcobalt-3 stéarate de méthyle :

$$CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{\underset{Co(CO)_3}{|}}{CH}-CH_2-COOCH_3 \rightleftharpoons CH_3-(CH_2)_{14}-CH=\underset{\underset{HCo(CO)_3}{\downarrow}}{CH}-COOCH_3 \rightleftharpoons$$

$$CH_3(CH_2)_{14}-CH_2-\underset{\underset{Co(CO)_3}{|}}{CH}-COOCH_3$$

mais l'insertion de CO est moins gênée dans le cas du tricarbonyl-cobalt-3.

Il ne semble pas y avoir de relation entre la distribution des isomères éthyléniques et celle des aldéhydes isomères, et il ne semble pas possible de prévoir la seconde, qui est certainement aussi complexe, à partir de la première.

Il est cependant indispensable de connaître la distribution des aldéhydes isomères ne serait-ce que pour pouvoir entreprendre l'étude d'autres complexes catalytiques et apprécier leur sélectivité respective.

A.- Situation du problème.

L'hydroformylation de l'oléate de méthyle, dans les conditions favorables à la synthèse des aldéhydes (*), peut conduire à un mélange de 16 isomères de position, depuis l'isomère 3, $CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-CH_2-COOCH_3$, jusqu'à l'isomère normal, $OHC-(CH_2)_{17}-COOCH_3$.

L'examen d'un produit d'hydroformylation, par les méthodes chromatographiques usuelles, apporte peu d'informations sur la nature des isomères présents :

- par CCM, on sépare deux groupes de constituants,

(*) 150°C, 106 bars CO, 54 bars H_2, 0,5% Co/oléate Me (en poids).

- par CPG conventionnelle, on peut identifier et estimer sans difficulté l'isomère normal qui a le V_R le plus grand.

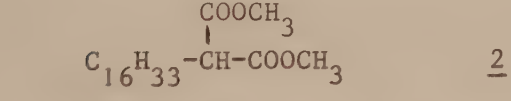
- par CPG capillaire on distingue des groupes de constituants qu'on ne peut identifier faute d'échantillons authentiques.

FRANKEL (87, 88) a proposé récemment l'emploi de la spectrométrie de masse pour résoudre un problème analogue, mais les étalons utilisés sont sujets à caution, et la méthode de calcul des concentrations ne tient pas compte de certains facteurs importants.

L'étude de la distribution des aldéhydes isomères implique avant tout de disposer d'échantillons authentiques. Nous avons envisagé leur synthèse et nous nous sommes adressé aux diesters plutôt qu'aux aldéhyde-esters, difficiles à manipuler en raison de leur dégradation rapide par autoxydation.

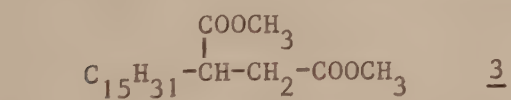
B.- Synthèse d'échantillons authentiques.

Nous avons préparé onze isomères branchés, par les méthodes classiques utilisées par COMEAU (89) :



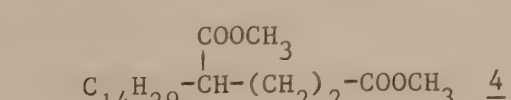
2

hexadécylmalonate ou carboxy-2 stéarate de méthyle



3

pentadécylsuccinate ou carboxy-3 stéarate de méthyle

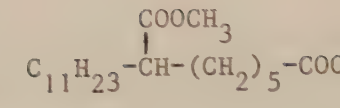


4

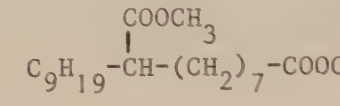
tétradécyl-2 glutarate ou carboxy-4 stéarate de méthyle

5

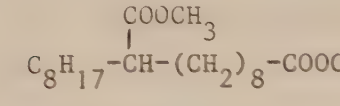
tridécyl-2 adipate ou carboxy-5 stéarate de méthyle



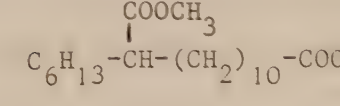
undécyl-2 octanedioate ou carboxy-7 stéarate de méthyle



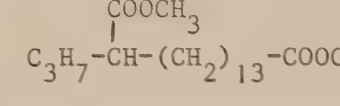
nonyl-2 décanedioate ou carboxy-9 stéarate de méthyle



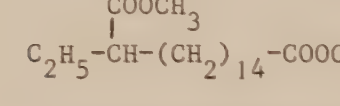
octyl-2 undécanedioate ou carboxy-10 stéarate de méthyle



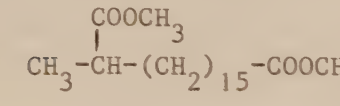
hexyl-2 tridécanedioate ou carboxy-12 stéarate de méthyle



propyl-2 hexadécanedioate ou carboxy-15 stéarate de méthyle



éthyl-2 heptadécanedioate ou carboxy-16 stéarate de méthyle



méthyl-2 octadécanedioate ou carboxy-17 stéarate de méthyle

Nous avons étudié ces isomères, séparément ou en mélange, par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse.

C.- Etude chromatographique.

En utilisant une colonne de silicone SE 30 dans les conditions optimales d'efficacité, on trouve l'ordre d'élution suivant :

V_R normal > V_R 17 > V_R 16 > V_R 15 > V_R autres isomères.

La résolution n'est bonne que pour l'isomère normal. Cet ordre d'élution sur phase apolaire est conforme à la règle selon laquelle un composé aliphatique est d'autant moins volatil qu'il est moins ramifié, donc plus linéaire.

Sur colonne capillaire apolaire (versamid 900), l'ordre d'élution est le même mais la résolution est meilleure et un début de séparation par groupes intervient. Le chromatogramme du mélange des douze isomères est donné sur la Figure 16, avec l'attribution des pics. On constate que les données de rétention des divers isomères dépendent de l'écartement (nombre n de CH_2) des deux groupements esters. Nous avons tenté d'établir une relation graphique entre ces deux grandeurs, en appliquant

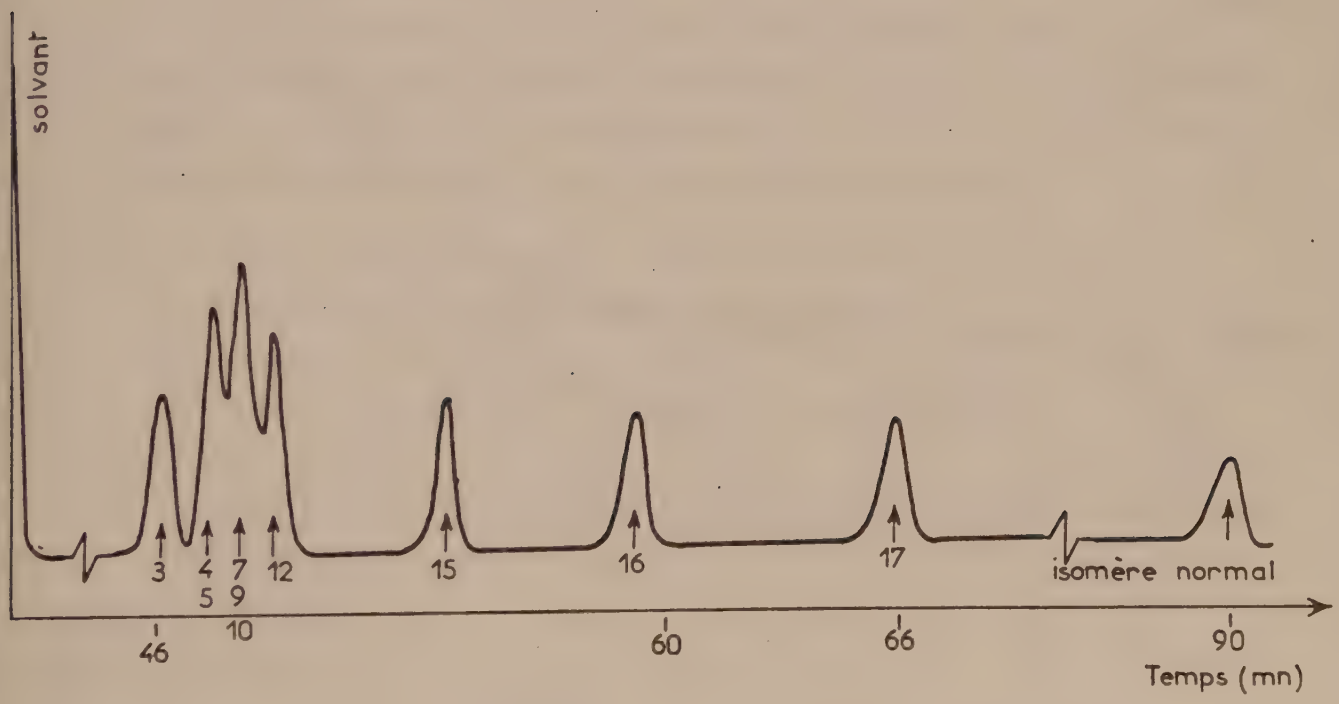


Figure 16 - Chromatogramme sur colonne capillaire des douze diesters isomères.

$\log_{10} d_R = f(n)$. On obtient une courbe en S (Figure 17) qui permet de situer avec une approximation convenable les isomères qui ne figurent pas dans le mélange, mais qui sont certainement présents dans les produits d'hydroformylation (isomères 6, 8, 11, 13, 14).

Au cours de l'analyse chromatographique nous avons constaté que l'isomère 2 n'était pas élué, par suite probablement de sa décomposition sur la colonne.

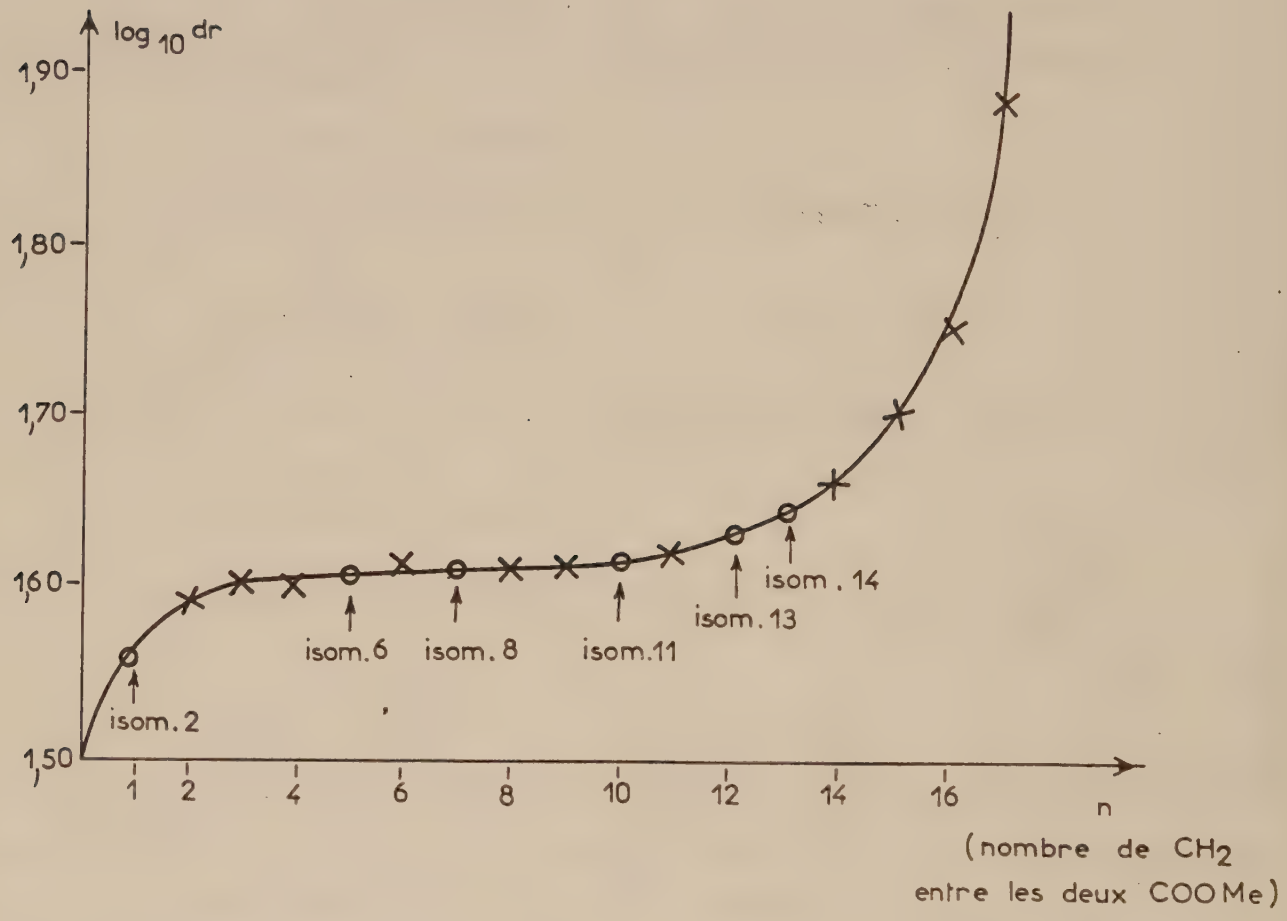


Figure 17 - Relation entre données de rétention et structure des diesters isomères.

En résumé, par CPG capillaire on peut identifier avec certitude plusieurs isomères dans les produits d'hydroformylation et même en estimer la proportion. Mais cette technique fournit des informations incomplètes puisque le cas de l'isomère 2 n'est pas résolu, et plusieurs autres isomères restent confondus.

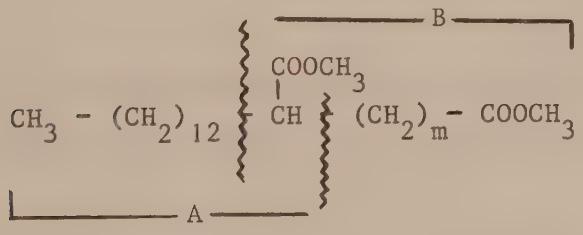
L'isomère 2 peut être mis en évidence, même à l'état de trace dans un mélange, par chromatographie en couche mince d'après COMEAU (89) : Rf 2 > Rf autres isomères > Rf 5 et 7. Il est donc possible de rechercher cet isomère dans un produit d'hydroformylation, avant de soumettre celui-ci à d'autres méthodes physiques.

D.- Etude des spectres de masse.

1/ Isomères purs.

La spectrométrie de masse haute résolution est très utilisée dans le domaine des composés aliphatiques à longue chaîne, notamment pour la localisation des branchements dans la chaîne principale et pour l'évaluation de la taille des chaînes secondaires.

Dans le cas des diesters ramifiés, FRANKEL décrit les fragmentations des isomères 8 à 13 sans toutefois préciser leur origine (87). Cet auteur constate que ces isomères, peuvent être identifiés sans difficulté grâce à la présence dans le spectre de pics caractéristiques dûs aux fragments A ou B, provenant d'une rupture de la chaîne au niveau du groupement ester ramifié, selon le schéma :



Disposant de produits purs nous avons procédé à l'examen systématique de leurs spectres de masse en haute résolution (90).

En premier lieu, on remarque que le pic de base diffère d'un isomère branché à l'autre (sauf pour les isomères 7, 9, 10) mais que tous les spectres, y compris celui de l'isomère normal, comportent des éléments communs, que nous avons classés comme suit (*) :

a/ Pics des esters méthyliques à longue chaîne : pic moléculaire $M^{+\cdot}$ à m/e = 356, très peu intense, accompagné des pics M-31 (m/e = 325) et M-73 (m/e = 283).

- pic à m/e = 74 dû à l'ion $(CH_3O-\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH_2)^{+\cdot}$

- série $\left[(CH_2)_n - COOCH_3\right]^+$: la plus forte intensité est atteinte pour n = 2 soit m/e = 87.

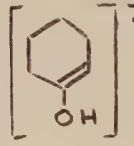
Cet ion donne d'ailleurs le pic de base de l'isomère 12.

- série des hydrocarbures $\left[C_n H_{2n+1}\right]^+$ dont le maximum d'intensité est atteint pour n = 3 soit m/e = 43.

b/ Pics des diesters à longue chaîne.

- série $\left[C_n H_{2n+1}\right]^+$, dont le pic le plus intense est à m/e = 55 (n = 4), c'est le pic de base des isomères 7, 9 et 10.

- série des ions cycliques m/e = 84,98 et 112. Ces pics sont peu intenses dans le cas des diesters branchés, ils le sont beaucoup plus dans le cas des diesters normaux : l'ion énol



à m/e = 98, donne le pic de base du diester normal.

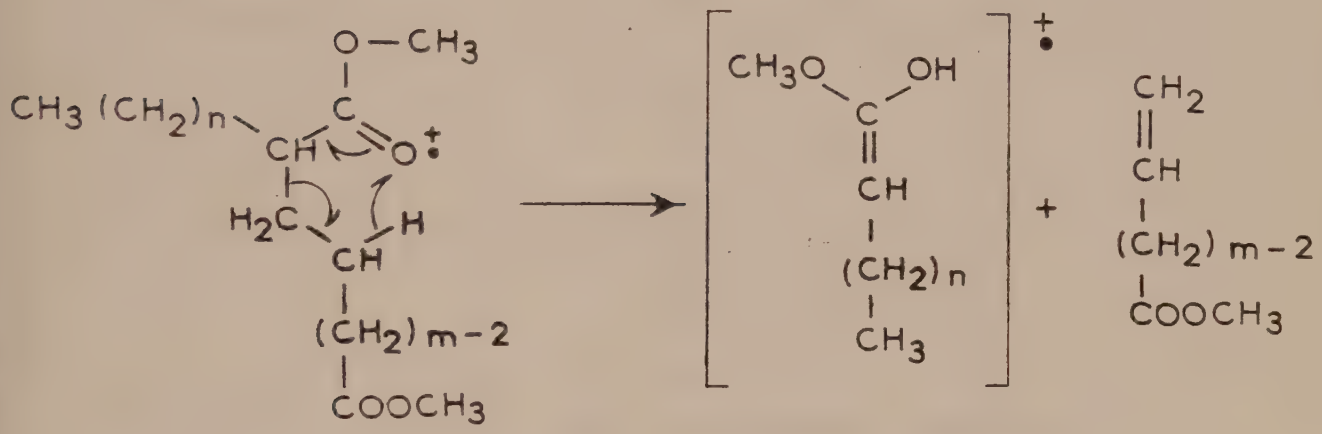
Les pics caractéristiques des différents isomères résultent d'une rupture de la chaîne en α du groupement ester branché,

---

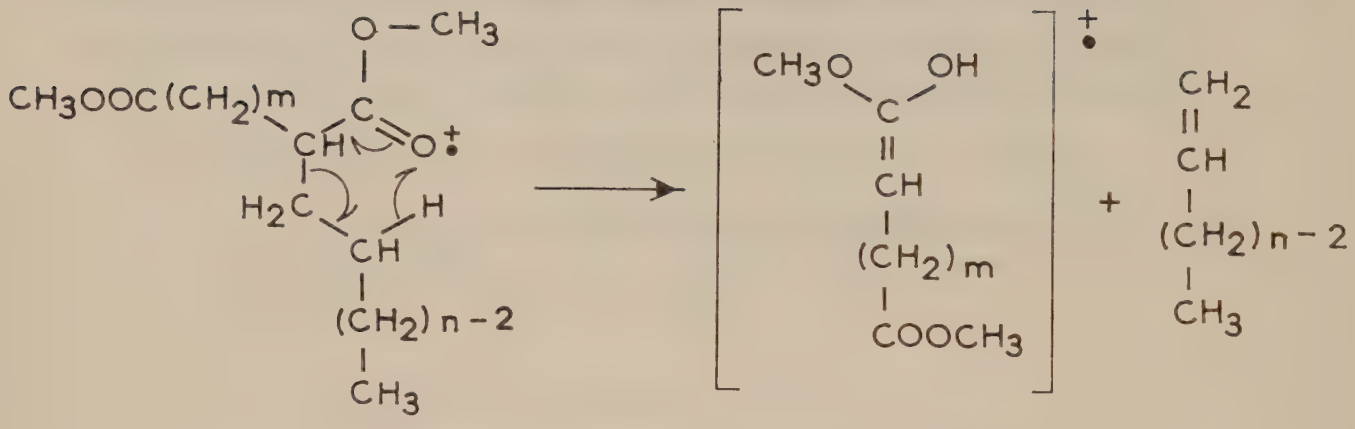
(*) Nous remercions sincèrement Madame CHARLOT, Ingénieur au C.N.R.S., pour l'aide qu'elle nous a apportée dans cette partie du travail.

conformément au schéma proposé par FRANKEL. La rupture se produit avec réarrangement de Mc LAFFERTY, c'est-à-dire arrachement d'un proton en γ et formation des ions radicaux $[A + 1]^{+\cdot}$ et $[B + 1]^{+\cdot}$, selon les valeurs respectives de m et n :

a) Lorsque m est grand par rapport à n, la formation de l'ion $[A + 1]^{+\cdot}$ est favorisée :



b) Lorsque m est petit par rapport à n, un réarrangement analogue conduit préférentiellement à l'ion $[B + 1]^{+\cdot}$:



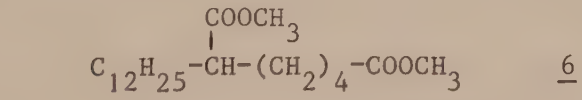
Les éléments nécessaires à l'identification des onze isomères sont rassemblés dans le Tableau VI. L'intensité relative des pics A + 1 et B + 1 semble résulter directement de la stabilité des ions : aux valeurs les plus basses de m/e, les pics A + 1 et B + 1 sont les pics de base, lorsque la taille des ions augmente, c'est-à-dire lorsque le groupement $COOCH_3$ est situé vers le milieu de la chaîne, les deux pics sont présents dans le spectre mais leur intensité relative diminue. Le pic de base est alors dû à un ion qui provient de la dégradation de l'un ou de l'autre des ions majoritaires. Quoiqu'il en soit, l'intensité des pics A + 1 et B + 1 est toujours suffisamment grande pour permettre la caractérisation non ambiguë d'un isomère.

TABLEAU VI

FRAGMENTATIONS CARACTERISTIQUES DES CARBOXYSTEARATES DE METHYLE ISOMERES

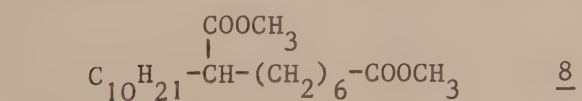
Isomère	Pic de base m/e	$[A + 1]^+$		$[B + 1]^+$	
		m/e	%	m/e	%
2	132	308	~0	132	100
3	146	284	~0	146	100
4	160	270	5,7	160	100
5	174	256	19,1	174	100
7	55	228	63,8	202	72,4
9	55	200	64,8	230	28,2
10	55	186	76,0	244	31,0
12	87	158	83,7	272	15,4
15	116	116	100	314	10,8
16	102	102	100	328	3,7
17	88	88	100	342	0

Partant de ces données nous avons essayé de prévoir les fragmentations des isomères qui ne figurent pas dans la série étudiée :



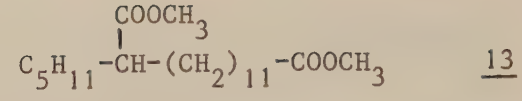
6

dodécyl-2 heptanedioate ou carboxy-6 stéarate de méthyle



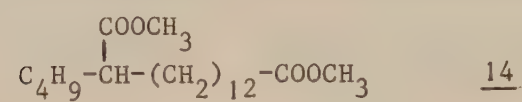
8

décyl-2 nonanedioate ou carboxy-8 stéarate de méthyle



13

pentyl-2 tétradécanedioate ou carboxy-13 stéarate de méthyle



14

butyl-2 pentadécanedioate ou carboxy-14 stéarate de méthyle

isomère 6 : pic B + 1 intense, si ce n'est pic de base,

isomères 8 et 11 : pics A + 1 et B + 1 intenses, avec prépondérance très probable de A + 1,

isomères 13 et 14 : pics A + 1 intenses, si ce n'est pics de base.

2/ Spectre du mélange des 11 isomères.

Il ressort de ce qui précède que :

- la caractérisation des différents isomères, sur la base des pics A + 1 et B + 1, est aisée et sûre,

- par contre l'isomère normal peut être confondu lorsqu'il est en mélange avec les isomères ramifiés, car son spectre ne contient aucun élément caractéristique (le pic de base est à m/e = 98, or tous les autres spectres comportent un pic plus ou moins intense à cette valeur de m/e).

Partant d'un mélange de 11 isomères branchés en proportions connues, nous avons cherché à valider l'emploi de la spectrométrie de masse comme méthode d'analyse qualitative d'un mélange complexe, et nous avons tenté une approche quantitative.

Le spectre permet, malgré une apparente complexité, de retrouver les traits essentiels décrits plus haut (Figure 18) : pic moléculaire très faible à m/e = 356, accompagné des pics à m/e = 325 et m/e = 283.

- pic de base à m/e = 55

- pics A + 1 et B + 1 caractéristiques de tous les isomères mis en jeu.

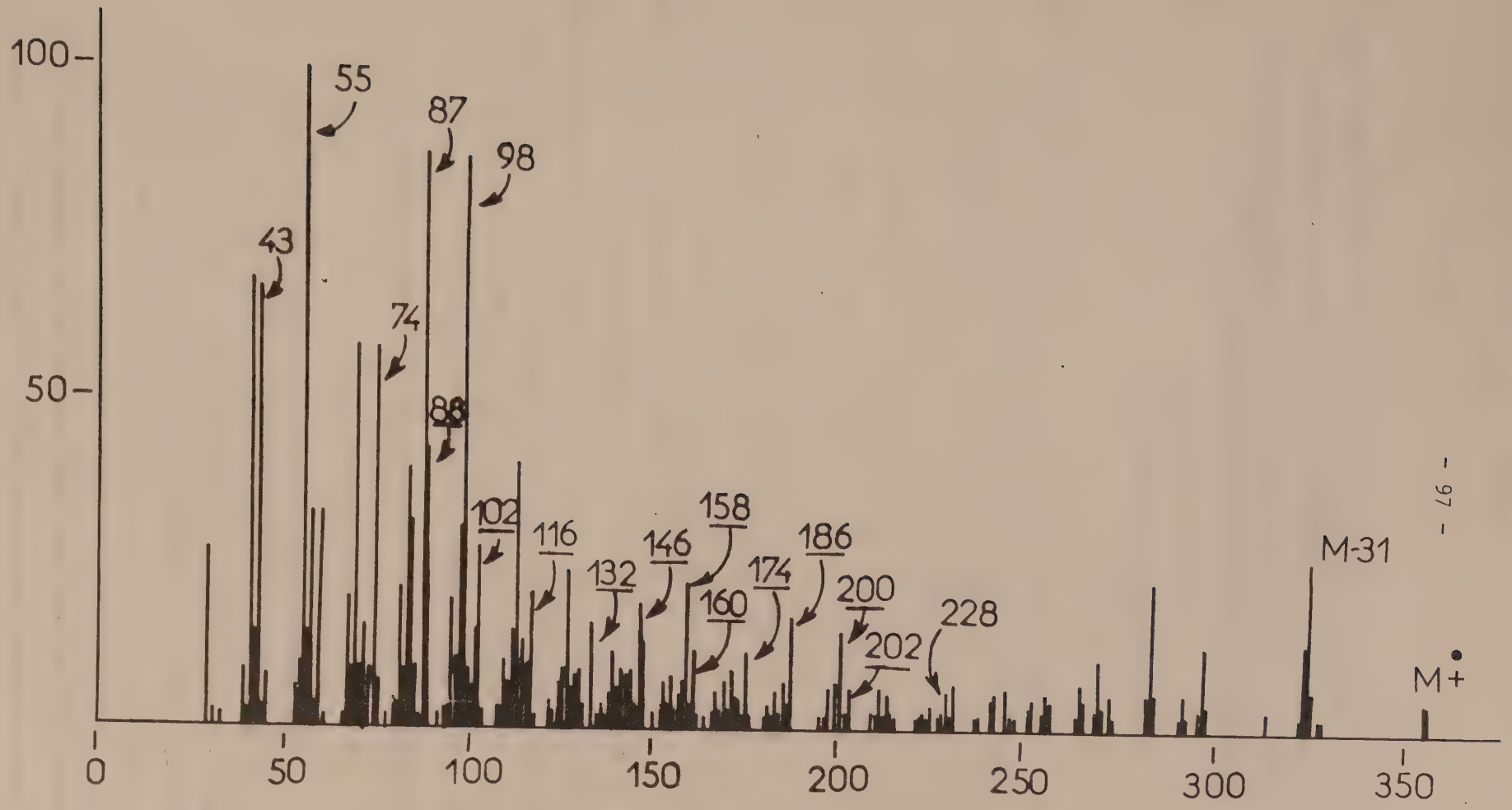


Figure 18 - Spectre de masse de onze diesters isomères.

Pour l'exploitation quantitative du spectre du mélange, nous avons procédé à une approximation qui consiste à utiliser une simple règle de proportionnalité entre l'intensité du pic utilisé et la concentration moléculaire de l'isomère :

$$\frac{I_i}{\sum_i I_i} \times 100 = \%$$

Ce n'est pas la façon habituelle et rigoureuse de procéder (91), mais, compte tenu du fait qu'il s'agit d'isomères ayant même structure, et qu'il n'y a pas d'autre contribution à l'intensité d'un pic que celle de l'ion $(A + 1)^+$ ou $(B + 1)^+$ d'un seul isomère, on peut assimiler concentrations et pressions partielles, et considérer le facteur de sensibilité comme constant.

Si tous les isomères avaient pour pic de base le pic A + 1 ou le pic B + 1, la relation ci-dessus pourrait être utilisée directement. Or, l'isomère 12 a pour pic de base le pic à m/e = 87 (et non le pic A + 1 à m/e = 158) et les isomères 7, 9 et 10 ont pour pic de base le pic à m/e = 55 (et non les pics B + 1 à m/e = 202, A + 1 à m/e = 200 et A + 1 à m/e = 186 respectivement). Il convient donc d'introduire une correction, pour ces isomères, qui tienne compte du fait que le pic caractéristique est moins intense que le pic de base. Cela revient à écrire :

$$\frac{\text{Intensité relative mesurée pour l'isomère en mélange}}{\text{Intensité relative mesurée pour l'isomère pur}} \times 100 = \%$$

dans tous les cas les intensités relatives des pics caractéristiques doivent être mesurées par rapport au pic m/e = 55 (pour l'isomère 12 dont le pic de base est à m/e = 87, l'intensité relative du pic A + 1 est 83,7% par rapport au pic à m/e = 55).

Tous calculs faits, on arrive aux valeurs consignées dans le Tableau VII. On constate que l'accord entre valeurs mises en jeu et valeurs trouvées est satisfaisant dans l'ensemble. Compte tenu de la complexité du problème, cette façon d'opérer, relativement simple et rapide, peut être considérée comme suffisamment précise.

TABLEAU VII

INTERPRETATION QUANTITATIVE DU SPECTRE DU MELANGE DES 11 DIESTERS ISOMERES

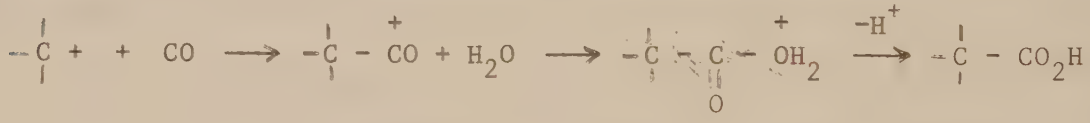
Isomère	Intensité relative		Concentration molaire	
	mesurée	corrigée	mise en jeu	trouvée
2	16,4	-	5,2	6,8
3	13,6	-	5,3	5,9
4	11,8	-	5,3	5,2
5	11,8	-	6,0	5,3
7	6,4	10,0	5,8	4,4
9	15,5	23,0	10,35	10,0
10	17,3	22,7	10,35	10,0
12	22,7	27,0	10,5	11,8
15	20,9	-	9,25	9,3
16	28,2	-	12,75	12,5
17	42,7	-	19,2	18,8

En résumé, les résultats de l'étude des isomères de synthèse nous fournissent les éléments nécessaires pour aborder l'étude de la distribution des isomères dans les produits d'hydroformylation. Pour cela, on doit utiliser conjointement la CPG capillaire et la spectrométrie de masse, les deux techniques se complétant (l'idéal serait évidemment l'utilisation d'un système couplant CPG capillaire et SM haute résolution). La CPG capillaire permet l'identification et le dosage de l'isomère normal, la spectrométrie de masse, l'identification et le dosage de tous les isomères branchés, y compris l'isomère 2.

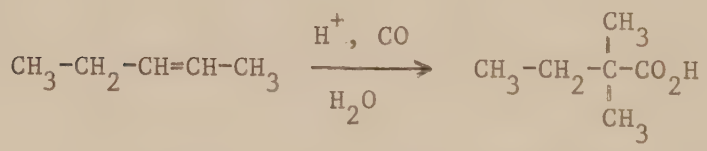
REMARQUE.

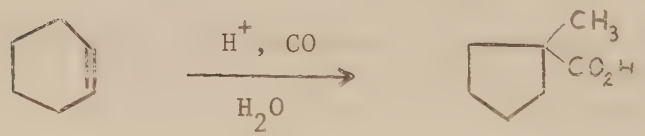
Pour un problème identique, FRANKEL (88) se sert de diesters obtenus par réaction de KOCH, comme échantillons authentiques pour l'étude préalable des spectres de masse. Nous avons récemment montré (92) que ces diesters ont une structure très différente de celle des diesters obtenus par la voie de l'hydroformylation, et que le fait de se baser sur leurs données chromatographiques et spectroscopiques conduit nécessairement à des résultats erronés.

La réaction de KOCH consiste à créer un groupement carboxyle par fixation d'oxyde de carbone sur un carbocation en présence d'eau :



Par suite du remaniement du carbocation les produits formés sont le plus souvent réarrangés (93, 94) :





Lorsqu'on applique la réaction de KOCH au cas de l'acide oléique dans les conditions définies par SWERN (95) on n'aboutit pas aux deux isomères attendus, $CH_3-(CH_2)_7-\underset{\underset{CO_2H}{|}}{CH}-(CH_2)_8-CO_2H$ et $CH_3-(CH_2)_8-\underset{\underset{CO_2H}{|}}{CH}-(CH_2)_7-CO_2H$, mais à un mélange de diacides ayant une structure plus ramifiée : $CH_3-(CH_2)_n-\underset{\underset{CO_2H}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-(CH_2)_m-CO_2H$ (m+n = 14), dans laquelle les motifs sont distribués entre les positions 7 et 16.

La structure a été établie par RMN (singulet du CH_3 branché à δ = 1,06 ppm alors que le CH_3 terminal est à δ = 0,88 ppm) et par spectrométrie de masse (pic de base à m/e = 297, dû à la perte radicalaire de CO_2CH_3 par l'ion moléculaire).

E.- Application à l'étude de la distribution des isomères dans les produits d'hydroformylation de l'oléate de méthyle.

Utilisant les résultats qui précèdent, nous avons entrepris de préciser la distribution des isomères dans les produits d'hydroformylation.

Pour cela, il a fallu au préalable convertir les aldéhyde-esters en diesters, et isoler ceux-ci en évitant les pertes sélectives. Nous avons mis au point un protocole opératoire qui comporte les étapes suivantes :

- oxydation des aldéhyde-esters en acide-esters sur le produit brut d'hydroformylation ($K_2Cr_2O_7$ sulfurique en milieu acétique)
- séparation quantitative des acide-esters,
- estérification,
- purification des diesters méthyliques.

L'étude de la distribution des isomères a été effectuée sur des produits d'hydroformylation catalysée par $Co_2(CO)_8$ et, par le rhodium supporté, dans le but de comparer la sélectivité de ces deux précurseurs.

1/ Produits d'hydroformylation par $Co_2(CO)_8$

Deux essais d'hydroformylation ont été réalisés, l'un à 110°C, l'autre à 140°C ; pH_2 = pCO = 80 bars, 1% Co par rapport à l'oléate de méthyle. Les résultats donnés par la CPG capillaire et la spectrométrie de masse sont reportés graphiquement sur les Figures 19a et 19b. Les deux graphiques présentent des

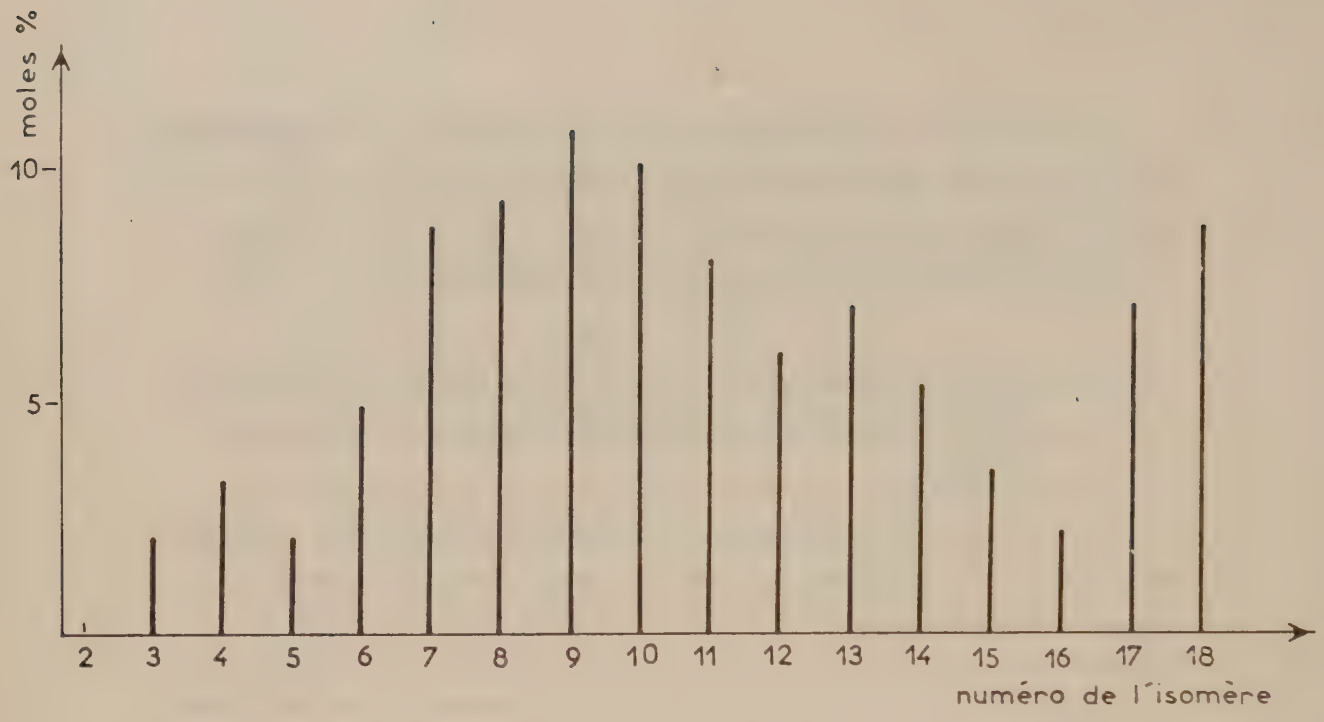


Figure 19a - Distribution des isomères de position après hydroformylation de l'oléate de méthyle par $Co_2(CO)_8$ à 110°C.

caractères communs :

- absence d'isomère 2,
- abondance de l'isomère 17 et de l'isomère normal,
- distribution apparemment gaussienne pour les isomères 4 à 16.

L'effet de la température n'est pas très net ; lorsque celle-ci s'élève il semblerait, cependant, que la formation des isomères extrêmes (3, 4, 17 et normal) soit favorisée.

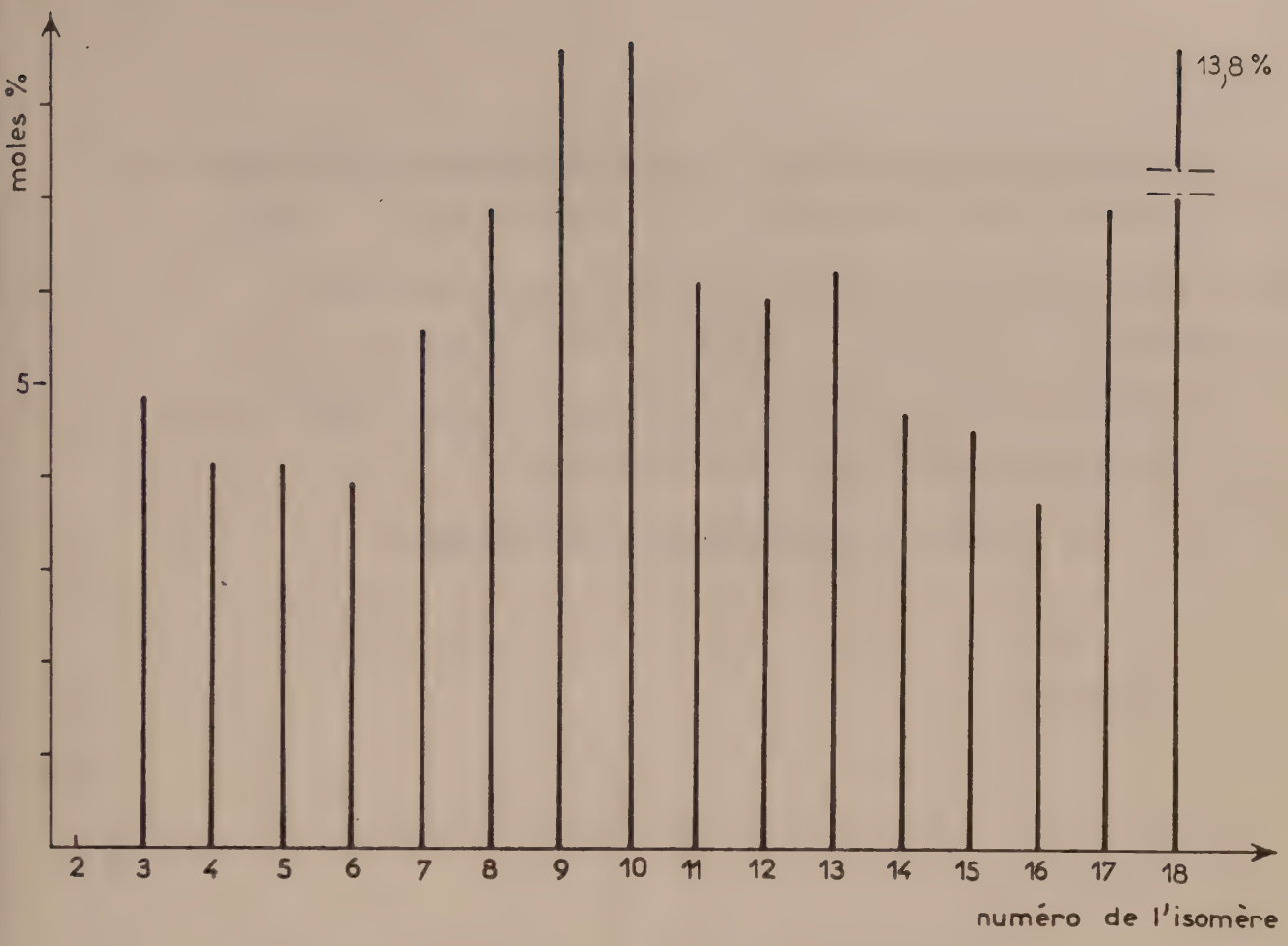


Figure 19b - Distribution des isomères de position après hydroformylation de l'oléate de méthyle par $Co_2(CO)_8$ à 140°C.

Les distributions trouvées sont tout à fait cohérentes avec ce que l'on sait, d'une part de la réactivité de $HCo(CO)_4$, d'autre part de la stabilité et de la réactivité des alkyl- et acylcobaltcarbonyles. Comme nous l'avons rappelé en tête de ce chapitre, la distribution des aldéhydes isomères ne peut pas être rapprochée de celle des isomères éthyléniques. Connaissant celle-ci, et postulant qu'une double liaison

disubstituée peut conduire à deux aldéhydes isomères en proportions égales, selon le schéma :

$$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R' \longrightarrow R\text{-}\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}R' + R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\text{-}R'$$

un calcul simple montre qu'on ne retombe pas sur la distribution des aldéhydes déterminée expérimentalement.

2/ Produits d'hydroformylation par Rh-alumine.

Les catalyseurs au rhodium présentent par rapport aux catalyseurs au cobalt plusieurs avantages, malgré leur prix considérablement plus élevé :

- en règle générale, le rhodium est plus actif que le cobalt (les vitesses de réactions sont multipliées par 100 et même par 1000 (96, 97, 98)) .

- la sélectivité du rhodium est très différente de celle du cobalt : les α-oléfines conduisent principalement à des aldéhydes ramifiés (99).

Dans certains cas, cette propriété peut être intéressante à exploiter.

- la spécificité du rhodium est en général plus élevée que celle du cobalt : l'hydrogénation est limitée (100, 101, 102), les phénomènes d'isomérisation réduits (100, 101, 103), et les diènes conjugués donnent des dialdéhydes (104).

- l'effet des coordinats organiques (phosphines) sur la sélectivité est plus net dans le cas du rhodium que dans celui du cobalt. Alors que les complexes cobaltcarbonyles-phosphines sont très peu réactifs, leurs homologues à base de rhodium peuvent être utilisés à basse température (105 à 109).

Nous avons pensé que ces différences de propriétés méritaient d'être examinées dans le cas de l'oléate de méthyle. Nous avons utilisé comme précurseur le produit commercial le plus simple, du rhodium déposé sur alumine (5% Rh), dans les

conditions suivantes : pH_2 = pCO = 80 bars, Rh 0,1% en poids par rapport à l'oléate de méthyle, températures 140 et 70°C.

Les résultats sont reproduits sur les Figures 20a et 20b. A 140°C, on constate que par rapport à $Co_2(CO)_8$, le rhodium est beaucoup moins isomérisant : l'isomère 2 ne se forme pas, l'isomère normal est très peu abondant, les isomères 9 et 10 sont majoritaires. A 70°C, la différence est encore plus nette, l'isomérisation est peu importante puisque 73% des aldéhydes sont formés à partir de l'isomère éthylénique

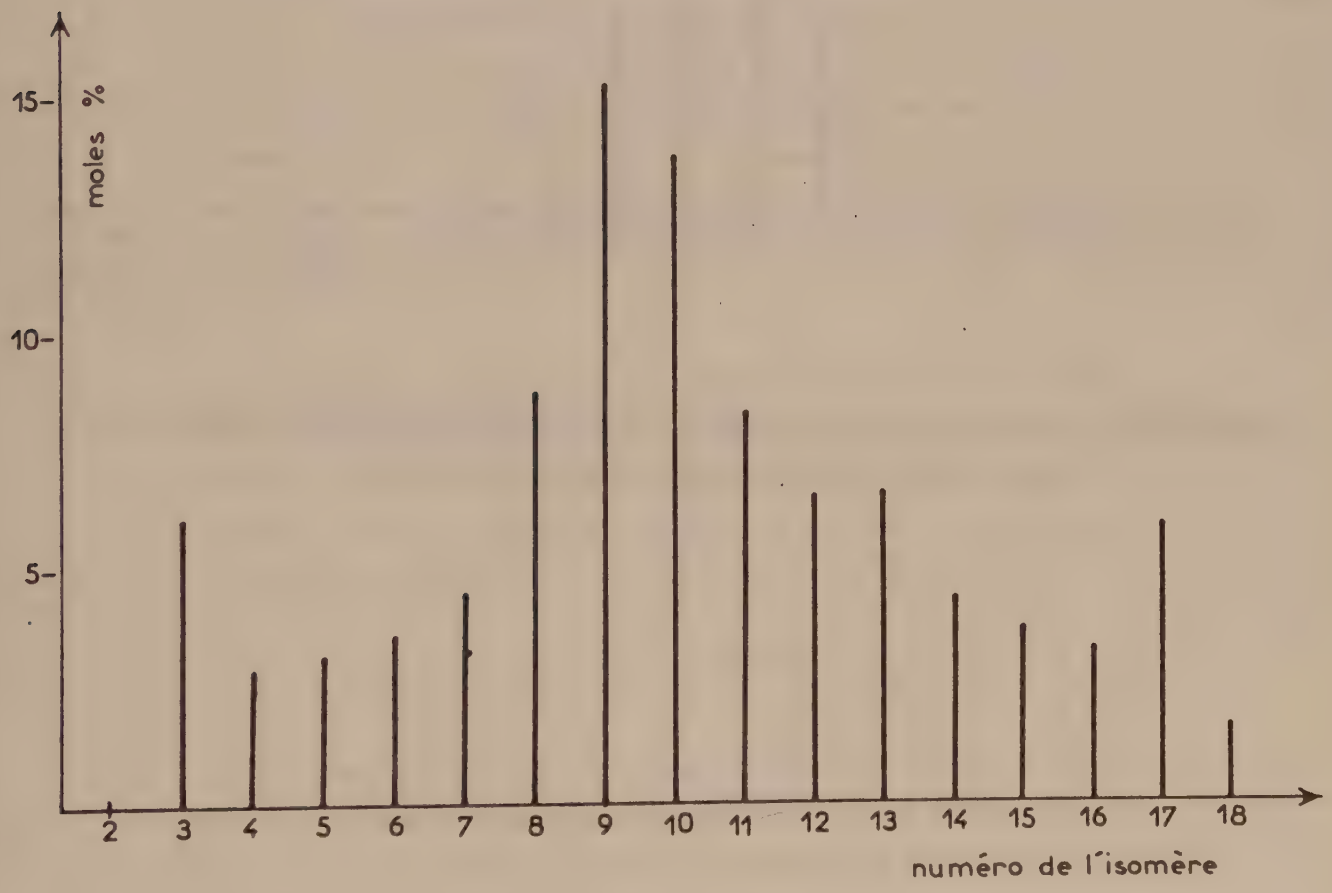


Figure 20a - Distribution des isomères de position après hydroformylation de l'oléate de méthyle par Rh/alumine à 140°C.

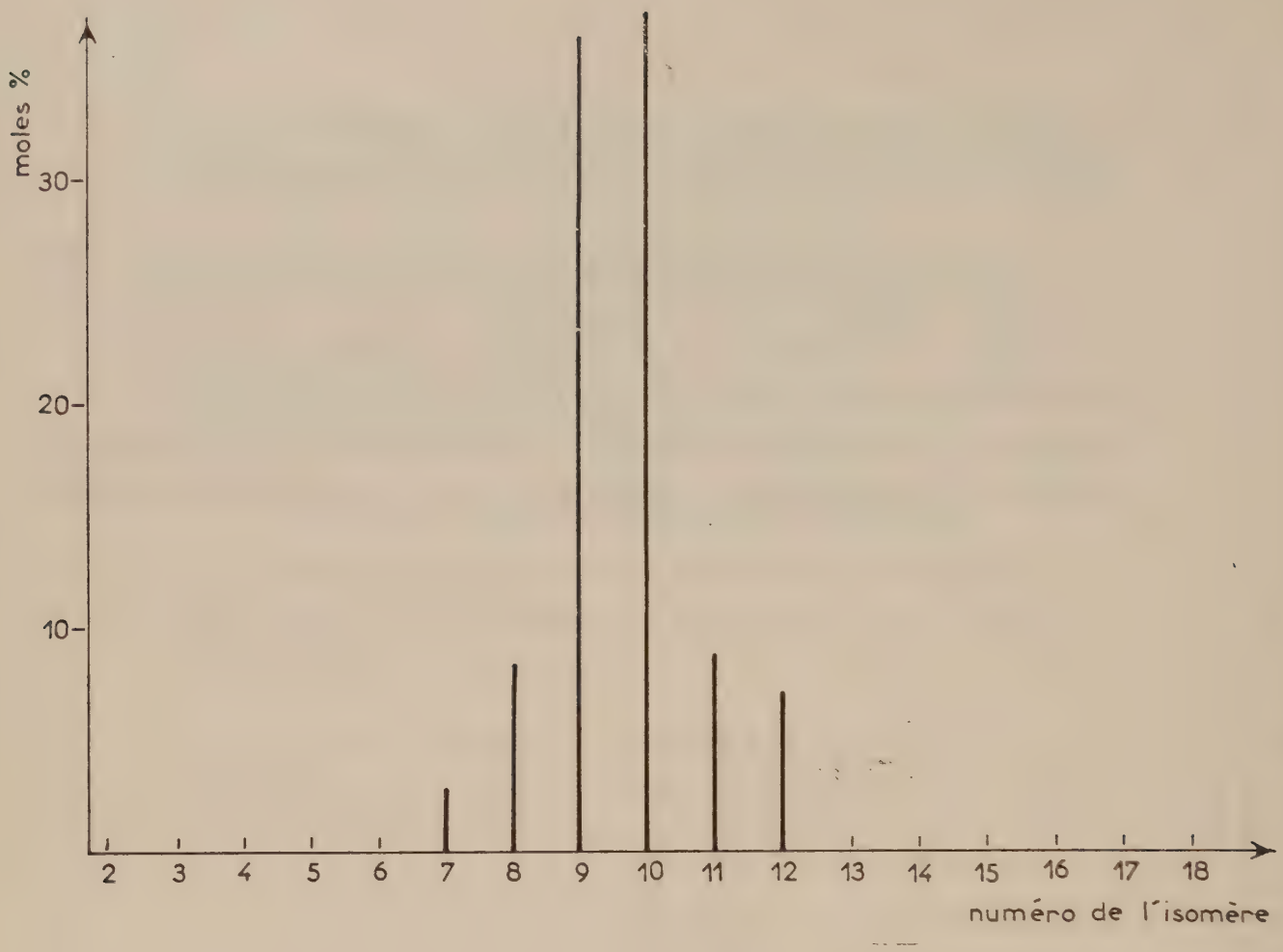


Figure 20b - Distribution des isomères de position après hydroformylation de l'oléate de méthyle par Rh/alumine à 70°C.

mis en jeu ($\Delta 9$) dont la double liaison ne se déplace pas au-delà des positions 7,8 et 11,12.

Il est connu que l'emploi de rhodiumcarbonyles, modifiés par les phosphines, permet d'augmenter le taux d'aldéhydes normaux à partir des α-oléfines (106, 107, 108, 109), c'est également le cas pour les

cobaltcarbonyles modifiés (110, 111, 112). Les catalyseurs au rhodium permettent de diminuer l'isomérisation et même de l'inhiber totalement, aussi bien à partir des α-oléfines que des oléfines internes (88, 100, 112).

Nous avons opéré en présence de triphénylphosphine à une température intermédiaire : 110°C ; pH_2 = pCO = 80 bars, Rh 0,3% et Ph_3P 12,5% en poids par rapport à l'oléate de méthyle.

Dans ces conditions, FRANKEL (88) trouve que les isomères 9 et 10 se forment, à l'exclusion de tout autre : 9 45,9% et 10 54,1%. Pour notre part, (Figure 21) nous trouvons 9 49,2% et 10 50,8%, ce qui est plus proche de la réalité, puisque les carbones 9 et 10 de l'oléate de méthyle ont en principe la même chance d'être activés. L'écart entre les valeurs de FRANKEL et les nôtres résulte du fait que nous introduisons une correction dans nos déterminations par spectrométrie de masse.

La présence d'un excès de phosphine est nécessaire pour former un nouveau complexe actif par échange de coordinat à partir d'un métal carbonyle (105, 109, 112, 113, 114). Pour expliquer cela, on invoque l'équilibre suivant, qu'un excès de phosphine déplace dans le sens favorable (115 à 118) :

$$HM(CO)_x + R_3P \rightleftharpoons HM(CO)_{x-1}\,R_3P + CO$$

La réactivité des complexes du rhodium, formés in situ à partir du métal, est surprenante dans le cas présent et difficile à expliquer, car on ne connaît pas la nature des espèces intermédiaires impliquées dans le cycle catalytique. On ne peut qu'émettre des hypothèses en se basant sur ce que l'on sait de la nature et de la réactivité des cobaltcarbonyles. Il est vraisemblable que l'hydrorhodiumcarbonyle est plus réactif que l'hydrocobaltcarbonyle : il doit s'additionner rapidement sur les doubles liaisons, de façon à donner le complexe σ le plus stable (alkylrhodiumcarbonyle) qui évolue

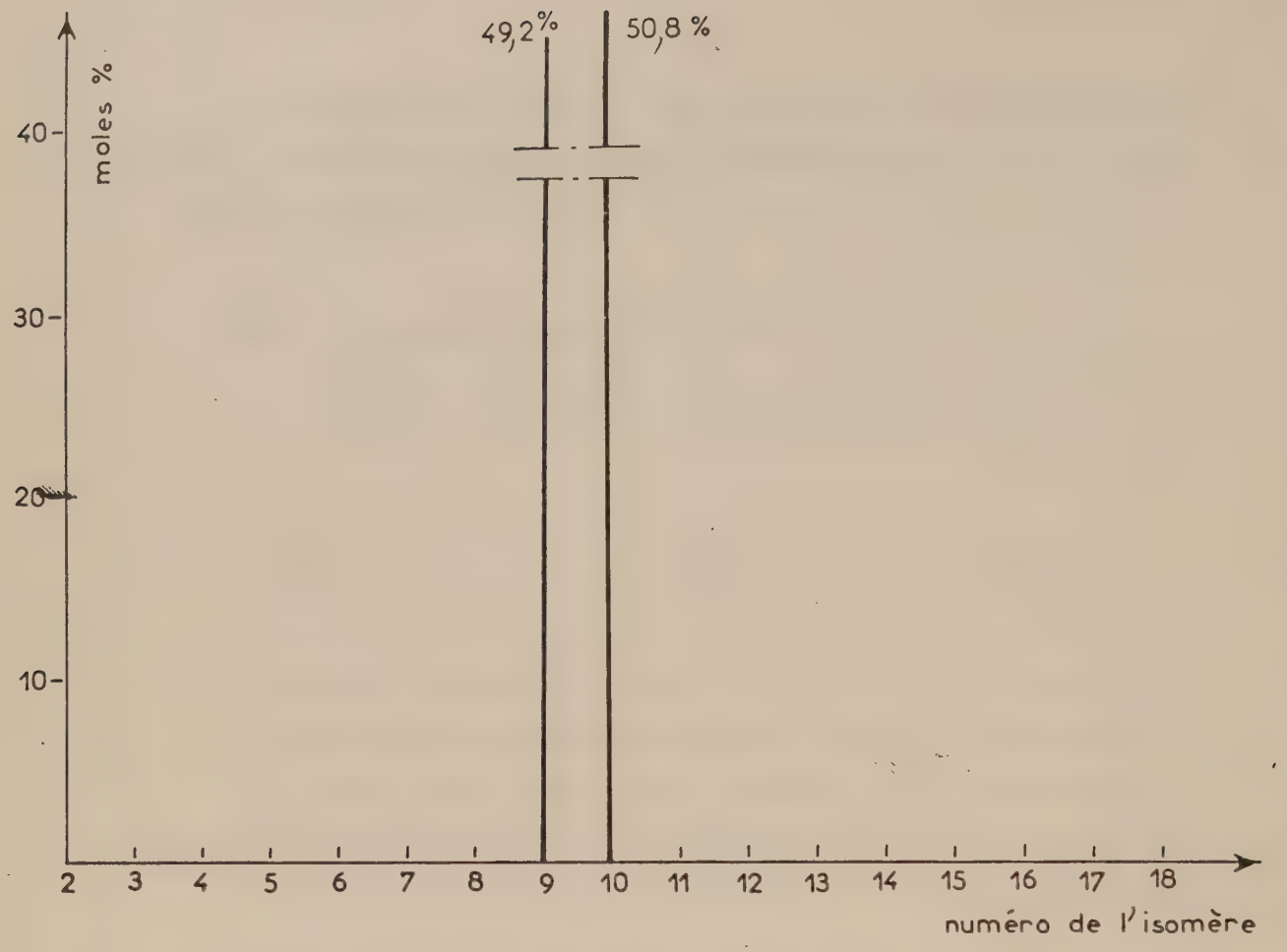


Figure 21 - Distribution des isomères de position après hydroformylation de l'oléate de méthyle par Rh/alumine-Ph_3P à 110°C.

immédiatement en acylrhodiumcarbonyle par insertion de CO. Cette hypothèse expliquerait à la fois la formation d'aldéhydes ramifiés à partir des α-oléfines, l'isomérisation peu importante généralement observée et les basses températures de réaction.

F.- Distribution des isomères dans les produits d'hydroformylation de l'octadécène-2 oate de méthyle.

Nous avons été amené à étudier les produits d'hydroformylation de l'octadécène-2 oate de méthyle, $CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-COOCH_3$, et à les comparer à ceux de l'oléate de méthyle, de façon à préciser certains points, notamment l'influence de la structure du composé oléfinique.

1/ Synthèse du trans octadécène-2 oate de méthyle.

Cet ester a été préparé par déshydratation de l'acide hydroxy-3 octadécanoique ayant servi à préparer l'isomère 3. Le schéma réactionnel suivant a été utilisé :

$$CH_3-(CH_2)_{14}-CHO \xrightarrow[2)\ \text{Hydrolyse}]{1)\ Zn,\ BrCH_2CO_2C_2H_5} CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH$$

$$CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2COOH \xrightarrow[2)\ CH_3OH,\ HCl]{1)\ \nabla\ ,\ KHSO_4} CH_3-(CH_2)_{14}-CH=CH-COOCH_3$$

On obtient exclusivement l'isomère trans. Rendement : 65%.

2/ Produit d'hydroformylation par $Co_2(CO)_8$.

Nous avons utilisé les conditions suivantes : 140°C, Co 1% en poids par rapport à l'ester, $pH_2 = pCO = 80$ bars. Les résultats sont reportés graphiquement sur la Figure 22.

La distribution des isomères est caractérisée par :

- la présence d'isomère 2 (6%),
- la très nette prépondérance de l'isomère 3 (23%),
- la présence d'isomère normal.

Comme nous l'avons déjà constaté au cours des expériences d'isomérisation de l'undécène-2 oate de méthyle par $Co_2(CO)_8$, la double liaison se déplace le long de la chaîne jusqu'à la position ω. Dans le cas présent, l'équilibration n'est certainement pas atteinte puisque les aldéhydes se forment au

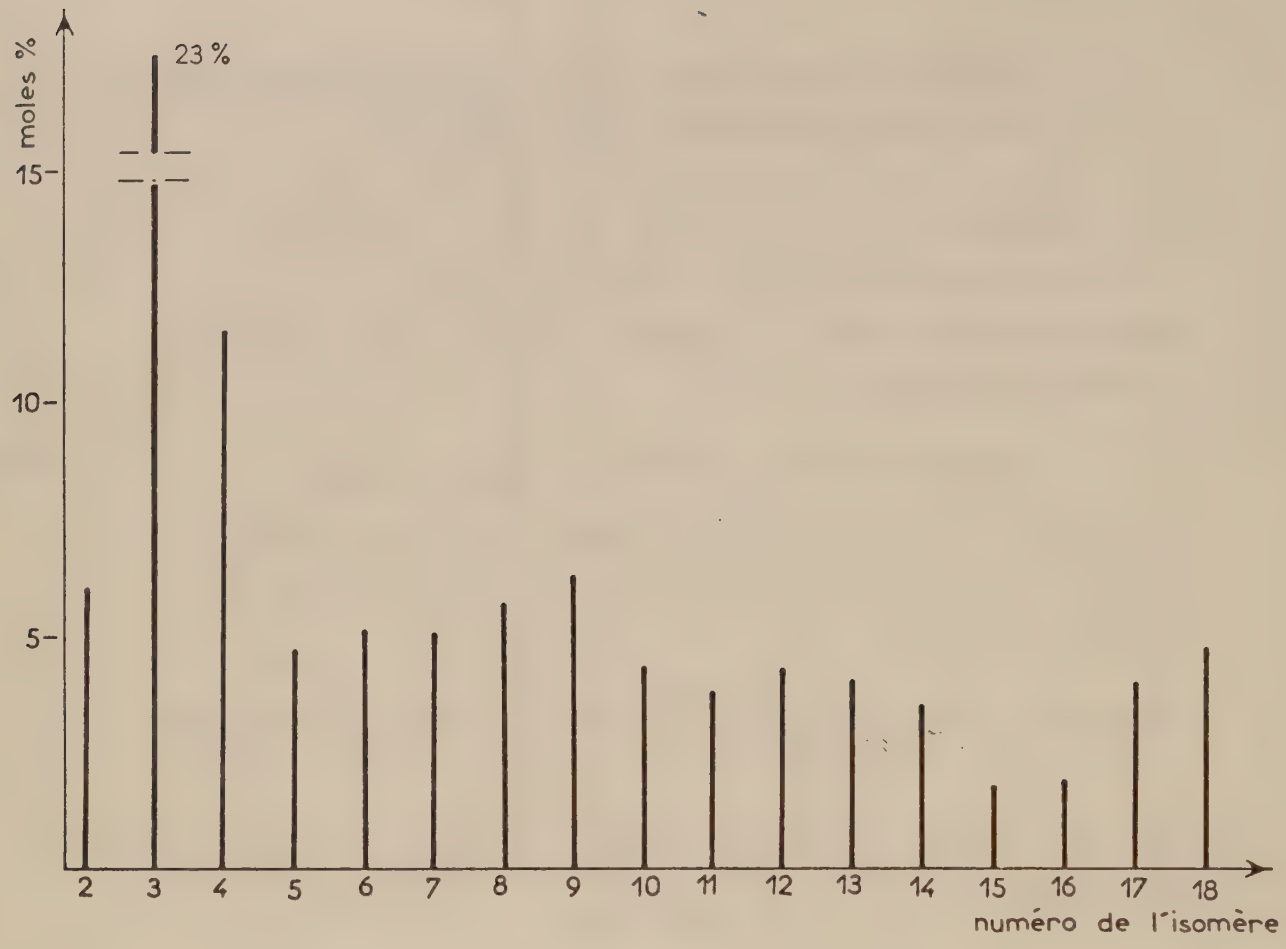


Figure 22 - Distribution des isomères de position après hydroformylation de l'octadécène-2 oate de méthyle par $Co_2(CO)_8$ à 140°C.

détriment des complexes σ et il n'est plus possible de revenir aux complexes π . De ce fait, l'isomère éthylénique de départ reste prépondérant, ce qui explique la formation élevée d'aldéhyde 3. Dans ce produit d'hydroformylation, l'apparition d'isomère 2 est inattendue. La présence de cet isomère a été confirmée par CCM.

D'après les proportions d'isomères 2 et 3 qui ont été déterminées, on s'aperçoit que l'activation des carbones sp2 de la double liaison est dans le rapport suivant :

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad 20\% \\ \quad\quad\quad \downarrow \\ - CH = CH - COOCH_3 \\ \uparrow \quad\quad\quad\quad\quad \\ 80\% \quad\quad\quad\quad\quad \end{array}$$

Cela confirme l'hypothèse que nous avons émise concernant la formation probable des tricarbonylcobalt-2 et -3 stéarate de méthyle et l'ordre de réactivité :

$$CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{\displaystyle Co(CO)_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOCH_3 > CH_3-(CH_2)_{15}-\underset{\displaystyle Co(CO)_3}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3$$

3/ Produit d'hydroformylation par Rh-Ph_3P.

La sélectivité pratiquement absolue du système Rh-Ph_3P, constatée lors de l'hydroformylation de l'oléate de méthyle, demandait à être confirmée dans le cas de l'octadécène-2 oate de méthyle. Nous avons effectué l'hydroformylation de cet ester dans les mêmes conditions : 110°C, pH_2 = pCO = 80 bars, Rh 0,3%, Ph_3P 12,5% en poids par rapport à l'ester. La distribution des isomères reportée sur la Figure 23, dénote une sélectivité élevée du système catalytique puisque 79% des isomères sont formés à partir de la position initiale de la double liaison ; la sélectivité n'est cependant pas aussi remarquable que dans le cas de l'oléate de méthyle. Il faut noter, dans le cas présent, la proportion élevée d'isomère 2 (33%) qui provient d'une stabilisation particulière des complexes formés à partir du carbone en α de $COOCH_3$, probablement due à l'effet de la triphénylphosphine sur les complexes intermédiaires.

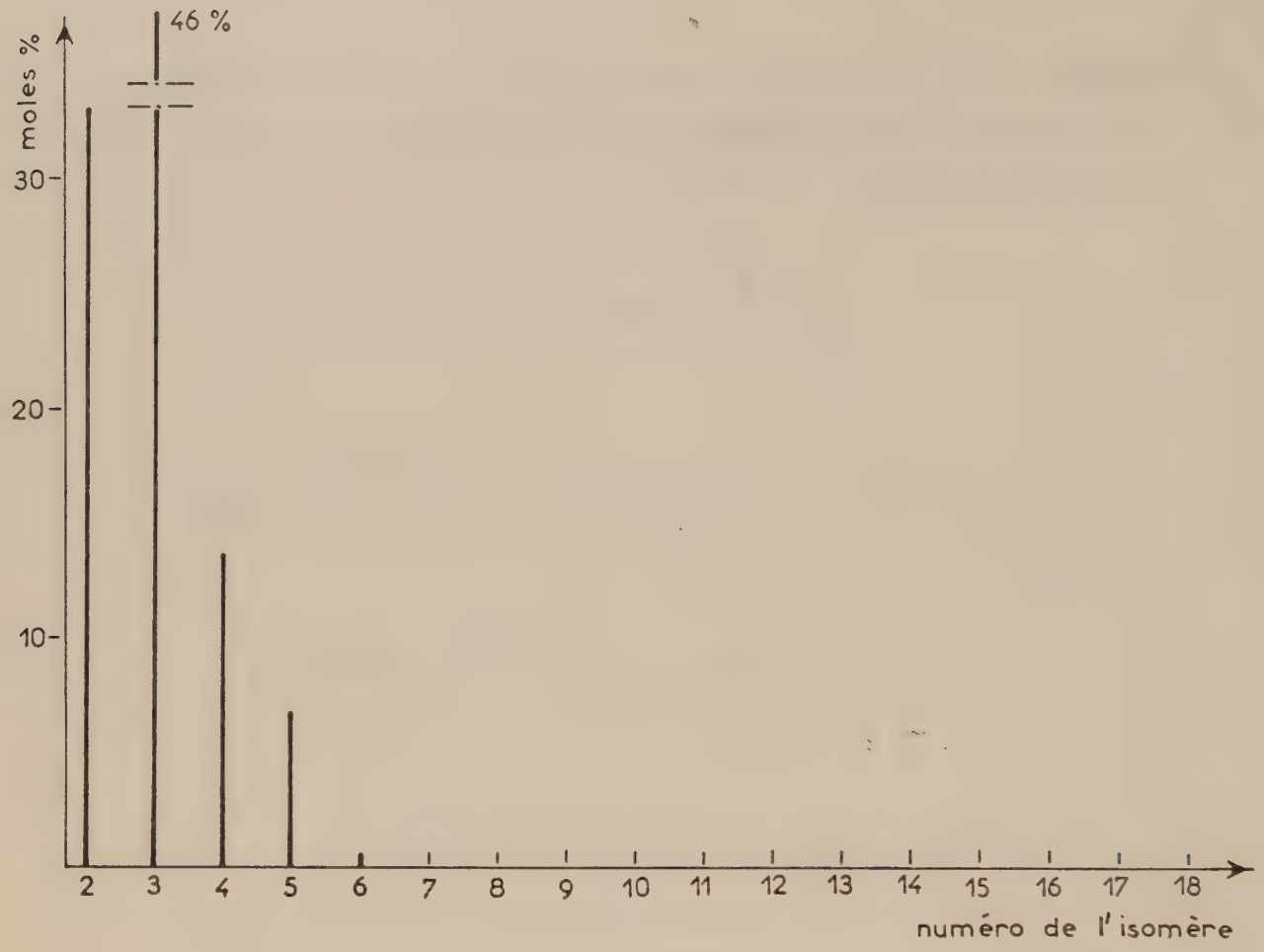


Figure 23 - Distribution des isomères de position après hydroformylation de l'octadécène-2 oate de méthyle par Rh/alumine - Ph_3P à 110°C.

G.- Conclusion.

Nous avons entrepris l'étude des isomérisations qui se produisent au cours de la réaction de l'hydroformylation, en séparant les deux phénomènes essentiels comme s'ils étaient successifs : déplacement des doubles liaisons et hydroformylation proprement dite. En fait,

il faut admettre qu'ils sont simultanés, ce qui ne simplifie pas l'interprétation des différentes étapes du mécanisme cyclique déjà fort complexe.

Le cas des cobaltcarbonyles est à dissocier de celui du rhodium. Malgré les résultats intéressants obtenus avec ce dernier précurseur, les premiers doivent continuer à retenir toute l'attention, ne serait-ce que parce qu'ils sont les précurseurs les plus utilisés dans les procédés industriels.

Nous avons examiné trois types d'oléfines fonctionnelles qui représentent des cas limites et qui conduisent à des résultats aisément extrapolables à tout autre oléfine à chaîne droite : $R-CH=CH-COOCH_3$, $R-CH=CH-R'-COOCH_3$, $CH_2=CH-R-COOCH_3$.

Nous trouvons que dans les mêmes conditions opératoires ces oléfines subissent une isomérisation géométrique et une isomérisation de position. Nous avons admis que le réactif responsable de ces phénomènes est $HCo(CO)_4$ qui procède par additions-éliminations rapides. Dans les conditions de l'hydroformylation la répartition des doubles liaisons n'est jamais la même, parce que l'équilibration n'est jamais atteinte. Lorsque l'hydroformylation est terminée, nous ne trouvons pas non plus la même distribution des aldéhydes isomères pour les trois oléfines. Deux facteurs sont prépondérants dans le contrôle de la distribution finale des isomères :

- la stabilité thermodynamique des oléfines,
- la réactivité des complexes σ (alkylcobaltcarbonyles).

Il est possible de prévoir approximativement la distribution des isomères à partir d'une oléfine donnée, dans les conditions normales de la réaction, en tenant compte de ces deux facteurs. Mais il ne paraît pas possible d'orienter cette distribution avec les catalyseurs au cobalt. Par contre, avec les catalyseurs au rhodium modifiés par les phosphines, on peut espérer y parvenir dans la majorité des cas.

CHAPITRE III

EXTENSION DE LA REACTION D'HYDROFORMYLATION A D'AUTRES OLEFINES FONCTIONNELLES A LONGUE CHAINE

L'un des objectifs poursuivis au cours de ce travail, est la préparation de composés bifonctionnels, par hydroformylation des acides gras naturels et de leurs dérivés. Dans la mesure où la transformation est spécifique, sélective et économique, de nombreux développements peuvent être envisagés pour ces composés, particulièrement si les deux fonctions primaires sont différentes.

On peut espérer atteindre une bonne spécificité, c'est-à-dire éviter l'hydrogénation et orienter la réaction vers les aldéhydes ou les alcools, quelle que soit la nature de l'oléfine fonctionnelle mise en jeu (à l'exception de l'amine toutefois, comme nous le verrons plus loin). Une bonne sélectivité ne peut, par contre, résulter que de l'emploi de précurseurs du type Rh-phosphine. Mais le procédé qui pourrait être envisagé serait hypothéqué dès le départ, par le prix de revient de ces systèmes catalytiques et par les problèmes posés pour leur récupération et leur recyclage.

Nous avons pensé qu'il était préférable d'utiliser un précurseur au cobalt, de façon à préserver l'aspect économique qui caractérise la synthèse OXO, quitte à sacrifier la sélectivité. La présence d'isomères de position dans les produits d'hydroformylation ne devrait d'ailleurs pas constituer un

obstacle à d'éventuelles utilisations pratiques, dans la mesure où ces isomères ne présentent pas de différences de propriétés trop marquées.

Nous avons vu dans les Chapitres I et II qu'il était possible de préparer simplement et avec un bon rendement les composés suivants, à partir de l'acide oléique ou de son ester méthylique :

$$R\text{-}\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOR'' \quad , \quad R\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOR'' \quad , \quad R\text{-}\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}\text{-}R'\text{-}COOR''.$$

$$(R'' = H \text{ ou } CH_3)$$

Nous examinerons brièvement ici (*) les produits obtenus à partir du carbure, de l'alcool, du nitrile et de l'amine :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7X$$

$$X = CH_3,\ CH_2OH,\ C{\equiv}N,\ CH_2NH_2\ .$$

I.- PRODUITS RESULTANTS DE L'HYDROFORMYLATION DU CARBURE, DE L'ALCOOL ET DU NITRILE.

A.- Aldéhydes et dérivés.

Dans les conditions optimales définies pour la conversion de l'oléate de méthyle en aldéhydes, (**) le carbure, l'alcool et le nitrile réagissent comme prévu, et conduisent à des

---

(*) La majeure partie des résultats résumés dans le paragraphe I ont été obtenus en collaboration avec Mr. A. BONFAND, avec qui nous avons travaillé pendant un an, au Laboratoire de Chimie des Corps Gras de la Faculté des Sciences de Marseille.

(**) 150°C - Co (sous forme $(AcO)_2Co$) 0,5% en poids par rapport à l'oléfine - pH_2 = 55 bars - pCO = 110 bars.

produits contenant de 70 à 80% d'aldéhydes.

Ces aldéhydes sont facilement purifiés par distillation mais ils ne se conservent pas. Aussi, avons nous préféré travailler sur les diméthylacétals qui peuvent être aisément préparés à partir des produits bruts d'hydroformylation, et isolés ensuite par distillation :

$$-CHO + 2\ CH_3OH \xrightarrow[HCl]{\text{Diméthoxy-2,2 propane}} -CH\begin{matrix}\diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + H_2O$$

1/ Diméthylacétal.

$$R - \underset{\displaystyle CH(OCH_3)_2}{\underset{|}{CH}} - R' - CH_3$$

Ce composé est obtenu pur, avec 65% de rendement par rapport au produit d'hydroformylation du carbure.

2/ Diméthylacétal-alcool.

$$R - \underset{\displaystyle CH(OCH_3)_2}{\underset{|}{CH}} - R' - CH_2OH$$

Malgré la présence de 75% d'aldéhydes dans le produit d'hydroformylation de l'alcool, il n'est pas possible d'isoler les diméthylacétals correspondants par distillation. Le spectre de RMN du produit, après acétalisation, comporte sous le singulet des CH_3 de $-CH(OCH_3)_2$ (δ = 3,25 ppm), un triplet attribué à un acétal du type, $-CH\begin{matrix}\diagup O-CH_2-CH_2- \\ \diagdown O-CH_2-CH_2-\end{matrix}$, qui proviendrait de l'acétalisation des carbonyles, par les fonctions alcools primaires de l'alcool mis en jeu. Lorsqu'on distille ce mélange, on constate un phénomène de craquage et une polymérisation quasi instantanée, même sous vide poussé. La préparation du diméthylacétal doit être envisagée à partir d'un ester de l'alcool, de façon à éviter la formation de l'acétal polymère.

3/ Diméthylacétal-nitrile.

$$R - \underset{\displaystyle CH(OCH_3)_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - R' - C \equiv N$$

La préparation et l'isolement de ce composé ne présentent pas de difficultés. Le rendement est de 78%.

Les diméthylacétals provenant du carbure et du nitrile ont des chromatogrammes analogues : après un pic important et relativement large on trouve un petit pic (6 à 10%) attribué à l'isomère normal, $(H_3CO)_2$-CH-$(CH_2)_{17}$-X, (X = CH_3 ou -C≡N).

La présence de cet isomère est l'indice d'une isomérisation du même ordre que celle qui a été mise en évidence dans le cas de l'ester éthylénique.

4/ Ethers vinyliques.

Il est aisé de passer des diméthylacétals aux éthers vinyliques par élimination thermique de méthanol; ce phénomène se produit fréquemment au cours de la CPG (79) :

$$\begin{array}{l} - CH - CH - OCH_3 \\ \quad\; | \quad\; | \\ \quad\; H \quad OCH_3 \end{array} \xrightarrow{\nabla} - CH = CH - OCH_3 + CH_3OH$$

Par simple chauffage des diméthylacétals, en présence de $KHSO_4$, l'élimination est quantitative et les éthers vinyliques sont récupérés par distillation.

Nous avons ainsi pu préparer les produits suivants :

$$R - \underset{\displaystyle CH - OCH_3}{\overset{\displaystyle \|}{C}} - R' - X \qquad \text{(avec } X = CH_3,\ COOCH_3,\ C \equiv N\text{)}.$$

La régénération des aldéhydes par hydrolyse acide est d'ailleurs plus facile à partir des éthers vinyliques qu'à partir des diméthylacétals.

B.- Acides et dérivés.

La teneur élevée en aldéhydes des produits d'hydroformylation du carbure, de l'alcool et du nitrile, est favorable pour la préparation des acides du type :

$$R - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH} - R' - X \qquad (\text{avec } X = -CH_3, -CH_2OH, -C{\equiv}N).$$

L'emploi des oxydants usuels en milieu acide étant à éviter dans le cas où X = CH_2OH ou CN, nous avons mis à profit la facilité d'oxydation des aldéhydes à l'air pour préparer les acides.

1/ Acide.

$$R - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH} - R' - CH_3$$

Le rendement est de 65% par rapport au produit d'hydroformylation du carbure. Par cristallisation fractionnée on isole l'isomère normal (acide nonadécanoïque) :

$$CH_3 - (CH_2)_{17} - COOH$$

2/ Acide-Alcool.

$$R - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH} - R' - CH_2OH$$

L'oxydation du produit d'hydroformylation de l'alcool ne conduit pas directement à l'acide-alcool, mais à un polyester. La saponification de celui-ci donne bien l'acide-alcool, mais il est très difficile à purifier. Comme dans le cas précédent, il paraît nécessaire de bloquer la fonction alcool avant l'hydroformylation, pour éviter ses réactions ultérieures.

3/ Acide-nitrile.

$$R - \underset{\underset{COOH}{|}}{CH} - R' - C \equiv N$$

Ce composé est obtenu avec 63% de rendement sous forme d'ester méthylique. L'acide peut être régénéré par saponification ménagée. L'isomère normal, $HOOC-(CH_2)_{17}-C\equiv N$, n'a pas été isolé, mais il a été caractérisé par CPG.

C.- Alcools et dérivés.

Dans les conditions optimales définies pour la conversion de l'oléate de méthyle en alcools libres ou combinés (*), le carbure, l'alcool et le nitrile conduisent à des produits contenant plus de 75% de composés du type : $R-\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH}-R'-X$ (X = CH_3,$-CH_2OH$,$-C\equiv N$), qui sont isolés purs, directement ou sous forme d'ester acétique.

1/ Alcool.

$$R - \underset{\underset{CH_2OH}{|}}{CH} - R' - CH_3$$

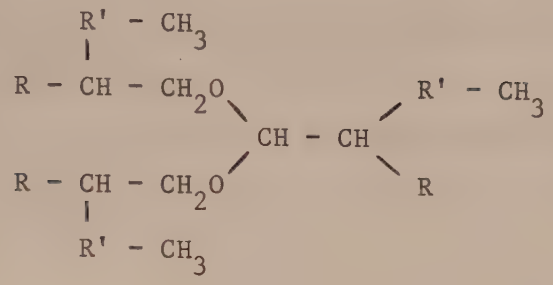
Cet alcool est obtenu avec plus de 50% de rendement par rapport au produit d'hydroformylation du carbure. L'isomère normal, $CH_3-(CH_2)_{17}-CH_2OH$ (n-nonadécanol), est aisément isolé par cristallisation.

Le rendement en alcools branchés n'est pas excellent, par suite de la formation d'un acétal (environ 20%), résultant de la condensation de deux moles d'alcool sur une mole d'aldéhyde

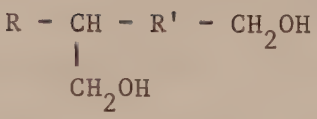
---

(*) 190°C - Co (sous forme $(AcO)_2Co$) 2% en poids par rapport à l'oléfine - pH_2 = 110 bars - pCO = 55 bars.

(caractérisé par IR et RMN) :



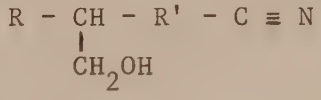
2/ Diol.



Ces diols ont fait l'objet d'un brevet américain (26), qui décrit leur préparation en deux étapes à partir de l'oléate de méthyle : hydroformylation puis réduction par l'hydrogène en présence de chromite de Cu. La préparation décrite ici est plus rapide et plus rentable car l'alcool de départ est un produit commercial.

Après hydroformylation de l'alcool éthylénique, les diols sont acétylés et les acétates distillés : le rendement est de 73%. L'isomère normal, $HOCH_2-(CH_2)_{17}-CH_2OH$ (nonadécanediol-1, 19), est séparé sans difficulté après saponification.

3/ Alcool-nitrile.



Le produit d'hydroformylation du nitrile éthylénique contient 81% d'alcools. Après acétylation et distillation, on récupère 60% d'acétate d'alcool-nitrile. L'isomère normal est caractérisé par CPG :

$$AcOCH_2-(CH_2)_{17}-C \equiv N.$$

Les composés dont la préparation est rappelée ici sont des mélanges d'isomères de position, puisque nous avons opéré sans sélectivité. D'ailleurs, dans tous les cas, l'isomère normal a été isolé ou caractérisé. Il est très probable que l'emploi du système Rh-phosphine, permettrait de limiter le nombre des isomères aux deux qui peuvent être prévus :

$$CH_3-(CH_2)_8-\underset{\displaystyle Y}{CH}-(CH_2)_7-X$$

et,

$$CH_3-(CH_2)_7-\underset{\displaystyle Y}{CH}-(CH_2)_8-X$$

avec : $X = CH_3$, CH_2OAc, $C \equiv N$, $COOH$, $COOCH_3$ ....

et, $Y = CHO$, $CH(OCH_3)_2$, $= CH - OCH_3$, CH_2OH, CH_2OAc ...

Les résultats de l'hydroformylation du nitrile éthylénique nous semblent mériter d'être soulignés. Les nitriles éthyléniques sont des produits courants de l'industrie lipochimique. Par hydroformylation on doit pouvoir facilement les convertir, en un minimum d'étapes, en acides aminés et en aminoalcools à longue chaîne.

II.- HYDROFORMYLATION DES AMINES ETHYLENIQUES.

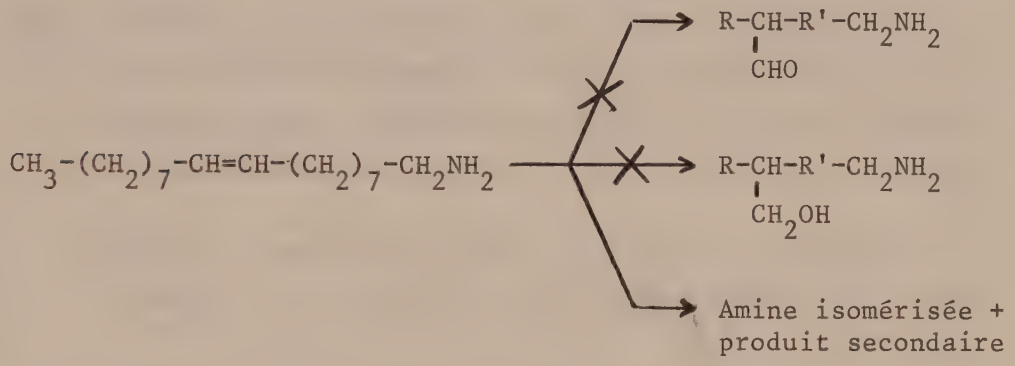
Avec les oléfines fonctionnelles que nous avons examinées, nous n'avons jamais constaté d'interactions groupement fonctionnel-cobaltcarbonyles. Dans le cas des amines, c'est différent : la littérature signale que les amines sont des coordinats capables d'expulser CO et de créer de nouveaux complexes, comportant une liaison Co-N, qui peuvent évoluer de différentes façons, selon les conditions opératoires (119).

Afin de préciser la nature des produits formés, et éventuellement d'étudier les mécanismes réactionnels, nous avons examiné le comportement de quelques amines éthyléniques

vis à vis des complexes carbonylés du cobalt, dans diverses conditions.

1/ Réaction de 1'amino-1 octadécène-9 dans les conditions normales de 1'hydroformylation.

Dans les conditions de 1'hydroformylation catalytique, utilisées précédemment pour la synthèse des aldéhydes ou des alcools, 1'amino-1 octadécène-9 ne conduit pas aux produits attendus :



On retrouve 1'amine pratiquement inchangée, si ce n'est qu'elle présente les signes de 1'isomérisation géométrique (spectre IR) et de position (CPG).

Le spectre IR du produit brut à la sortie du réacteur ne comporte pas les bandes attendues pour $Co_2(CO)_8$ (doublets à 2068-2020 cm^{-1} et 1869-1834 cm^{-1}), mais un singulet dans cette région (1885 cm^{-1}) qui peut être attribué à la vibration de valence d'un type unique de CO coordiné. Nous avons pensé à 1'ion $\left[Co(CO)_4\right]^-$ qui est symétrique, dans lequel les quatre liaisons $Co{=}C{\equiv}O$ sont de même nature, et nous avons émis 1'hypothèse (120) de la formation d'un sel du type :

$$\left[\text{composé azoté, H}\right]^+ \quad \left[Co(CO)_4\right]^-$$

En ce qui concerne la partie azotée, des bandes et épaulements très faibles vers 1600 cm^{-1} sur le spectre IR ne permettent pas de trancher nettement entre $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N\langle$ et $-NH_3^+$.

De toute façon, la formation d'un sel est très probable dans ces conditions, car d'une part l'isomérisation permet de supposer l'intervention de $HCo(CO)_4$, d'autre part il est connu que cet hydrure peut se comporter comme un acide fort (4, 121) capable de réagir avec une base azotée (3).

2/ Réactions des amines éthyléniques avec $Co_2(CO)_8$, sous pression de CO à température élevée.

En opérant à 190°C, sous 160 bars de CO en présence de 0,01 mole de $Co_2(CO)_8$ / mole d'amine, nous avons pensé pouvoir éviter la formation de $HCo(CO)_4$ et préciser la nature des produits formés à partir des groupements aminés.

Dans ces conditions, l'amino-1 octadécène-9 conduit, après 1h de réaction, à un solide blanc dont le spectre IR révèle :

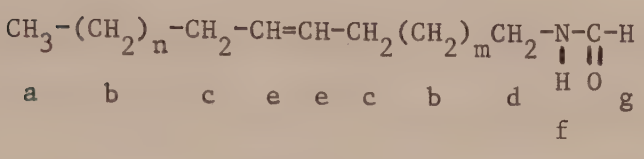
- une isomérisation peu intense de la chaîne (faible bande à 967 cm^{-1}),
- la présence de groupements -NH (3300 cm^{-1}),
- la formation du sel $[Co(CO)_4]^-$ (1885 cm^{-1}) et de groupements $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-$ (1613 et 1588 cm^{-1}).

La destruction des complexes et l'élimination du cobalt sont difficiles. Le produit ne peut pas être traité par un acide, à cause des dérivés azotés; nous l'avons donc traité par la potasse éthanolique à froid.

L'analyse du produit ainsi purifié indique qu'il reste 53% d'amine et que 47% de produits nouveaux sont apparus. Ceux-ci ont été isolés, ils contiennent quatre constituants.

Les deux principaux ont été caractérisés :

- octadécénylformamide (16,5%) :



(m + n = 12)

RMN :

a, massif, 3H, 0,88 ppm

b, massif, 24H, 1,30 ppm

c, massif, 4H, 1,98 ppm

d, massif, 2H, 3,20 ppm

e, triplet, 2H, 5,29 ppm, J_{e-c} = 5Hz.

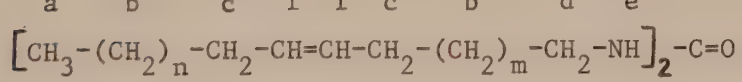
f, massif, 1H, 6,90 ppm

g, singulet élargi, 1H, 8,02 ppm.

IR :

ν(NH) 3225 cm^{-1}, ν(C=O) 1667 cm^{-1},
δ(CH) 1537 cm^{-1},

- dioctadécénylurée (20%) F : 72°C.



(n + m = 12)

RMN :

a, massif, 6H, 0,90 ppm

b, massif, 48H, 1,32 ppm

c, massif, 8H, 2,04 ppm

d, massif, 4H, 3,15 ppm

e, triplet, 2H, 4,98 ppm, J_{e-d} = 6,5 Hz

f, triplet, 4H, 5,37 ppm, J_{f-c} = 5 Hz

IR :

ν(NH) 3300 cm^{-1}, ν(C=O) 1613 cm^{-1},

γ(NH) 1588 cm^{-1}.

Analyse $C_{37}H_{72}N_2O$: Calc. % : C 79,29 H 12,86 N 5,00

Tr. : 78,89 12,65 5,18.

Des échantillons authentiques de la formamide et de l'uréide ont été préparés séparément à partir d'amino-1 octadécène-9 (122, 123) et les spectres ont été comparés pour confirmation.

Les deux amines suivantes ont été préparées (124) et comparées à l'amine primaire, dans les mêmes conditions opératoires :

$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2-NH-CH_3$

et $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_2-N(CH_3)_2$

Ces deux amines substituées donnent, avec $Co_2(CO)_8$, le même type de sel, dont seul l'anion $[Co(CO)_4]^-$ peut être caractérisé par IR (1885 cm^{-1}). Après destruction par la potasse éthanolique, on décèle la formation de formamide et d'uréide à partir de l'amine secondaire, alors que l'amine tertiaire est récupérée pratiquement inchangée.

Ces essais préliminaires nous conduisent aux constatations suivantes :

- la transformation des amines, en présence de $Co_2(CO)_8$, est une réaction catalytique, comme en témoigne la proportion importante de produits nouveaux formés, par rapport à la proportion de $Co_2(CO)_8$ mise en jeu.

- la réaction principale est une insertion de CO au niveau de l'azote.

- l'intermédiaire de réaction pourrait être un sel complexe, comportant la partie azotée dans le cation et le cobaltcarbonyle dans l'anion.

3/ Réactions des amines éthyléniques avec $Co_2(CO)_8$ à pression normale de CO et basse température.

Dans le but de préciser le phénomène d'insertion de CO, nous avons étudié les réactions des trois amines précédentes, avec $Co_2(CO)_8$ à 20-30°C, dans l'appareil étanche reproduit sur la Figure 12, qui permet de travailler avec le gaz désiré.

a/ Amine primaire.

Sous atmosphère de CO lorsqu'on met en contact 0,15 mole de $Co_2(CO)_8$ et 1,0 mole d'amine en solution dans l'hexane, on constate la formation plus rapide d'uréide que de formamide. Après 1h de contact, pour 20% d'uréide formée, on ne décèle qu'une trace de formamide. Cet essai prouve la réactivité du groupement amine vis à vis de $Co_2(CO)_8$, l'insertion de CO se faisant à froid avec une vitesse appréciable.

Il était intéressant de rechercher si le CO nécessaire pour la conversion de l'amine en amide, provient de l'atmosphère gazeuse ou de $Co_2(CO)_8$.

Nous avons pu éclaircir ce point, en opérant en l'absence de CO sous atmosphère d'azote : après 16h de contact entre les réactifs dans les proportions indiquées plus haut, on constate une transformation importante de l'amine. Le produit a la composition suivante (en poids) :

- amine 48%
- uréide 44%
- formamide 4%
- non identifié 4%

Le CO de l'uréide et de la formamide provient donc de $Co_2(CO)_8$.

La solution d'hexane a été examinée en IR dès la sortie du réacteur, avant traitement par la potasse. On constate que les deux doublets caractéristiques de $Co_2(CO)_8$ ont disparu totalement du spectre, et ont été remplacés par un massif comportant trois maxima à 1920, 1885 et 1880 cm^{-1} (intensités à peu près égales).

Il s'agit d'un nouveau complexe formé à partir de $Co_2(CO)_8$, différent du sel identifié précédemment. Le sel ne serait pas, par conséquent, le précurseur des amides.

b/ Amine secondaire.

Dans les mêmes conditions que pour l'amine primaire, le N-méthylamino-1 octadécène-9 donne avec $Co_2(CO)_8$ un complexe différent, comme en témoignent les modifications du spectre IR ; par ordre d'intensité croissante on trouve les bandes nouvelles suivantes :

$$2096 < 2020,\ 1919,\ 1742 < 2040,\ 2000,\ 1976,\ 1949\ cm^{-1}.$$

Après destruction des complexes du cobalt, l'amine est récupérée inchangée; on ne peut notamment pas déceler la formation d'amides.

c/ Amine tertiaire.

Le N,N-diméthylamino-1 octadécène-9 ne donne aucune réaction avec $Co_2(CO)_8$. Le spectre IR de la solution d'hexane est celui de $Co_2(CO)_8$, l'amine récupérée ne présente aucune modification de structure et ne contient aucun autre composé azoté.

4/ Discussion.

Cette série d'essais, conduits dans des conditions visant à permettre de préciser un schéma réactionnel, pour la conversion :

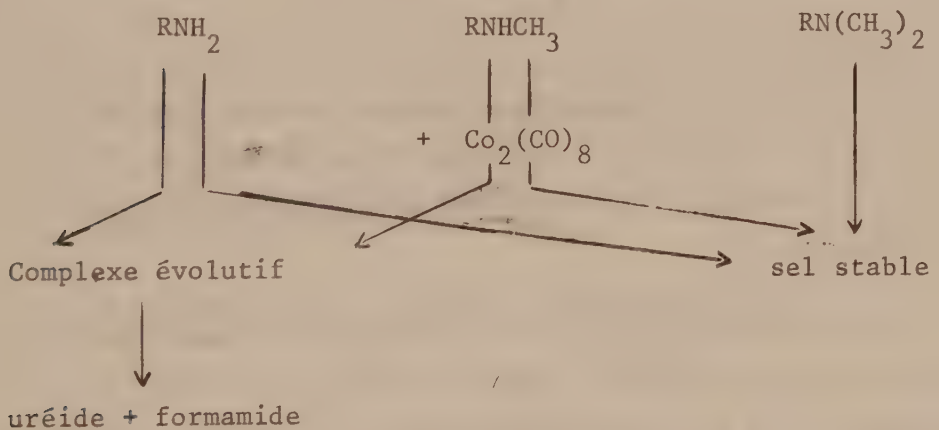
$$\text{amine} \xrightarrow{Co_2(CO)_8} \text{uréide + formamide}$$

nous amène aux conclusions suivantes :

- l'insertion de CO au niveau de l'azote est le résultat de l'évolution d'un complexe (amine-cobaltcarbonyle) qui se forme dans une première étape, facilement dans le cas de l'amine primaire et difficilement dans le cas de l'amine secondaire (probablement à cause de la gêne stérique due au méthyle).

L'amine tertiaire est inactive dans ces conditions.

- Parallèlement lorsque les conditions le permettent (température élevée, pression de CO), $HCo(CO)_4$ se forme à partir de $Co_2(CO)_8$, par une réaction d'arrachement d'hydrogène mal définie, et salifie les amines. Le sel est stable et ne peut évoluer. Sa formation provoque une diminution du rendement en amides. Le schéma réactionnel postulé peut être résumé ainsi :



a/ Origine du sel.

De façon à vérifier si le sel a pour origine $HCo(CO)_4$, nous avons fait réagir ce dernier à 20°C, sous atmosphère de CO, sur l'amino-1 octadécène-9 en solution dans l'hexane. Le spectre IR de la solution prélevée instantanément présente une bande unique pour les CO, à 1885 cm^{-1}. Comme nous le supposions le composé responsable de cette absorption est le

sel d'amine :

$$\left[CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2NH_3\right]^+ \left[Co(CO)_4\right]^-$$

Après 24h de réaction et traitement par la potasse, le composé azoté récupéré est l'amine inchangée.

Le sel mis en évidence, dans les produits de réaction entre amines et $Co_2(CO)_8$, a donc pour origine $HCo(CO)_4$. Ce sel est stable sous pression de CO, il ne peut notamment pas conduire aux amides.

b/ Structure du complexe évolutif.

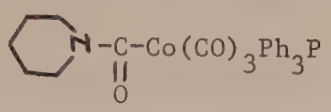
Pour que l'insertion de CO se produise dans la liaison NX-H des amines (X=H ou CH_3), il semble nécessaire qu'il s'établisse au préalable une liaison C-N-Co. L'amine étant un coordinat susceptible d'expulser CO, on pouvait penser à des complexes analogues aux alkyl et acylcobaltcarbonyles (125), du type : $R-CH_2-\underset{X}{N}-Co(CO)_4$ et $R-CH_2-\underset{X}{\underset{|}{N}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-Co(CO)_4$ (X = H ou CH_3).

En poursuivant l'analogie, on pouvait espérer également stabiliser ces complexes par échange de coordinat avec Ph_3P, de façon à permettre leur isolement et la détermination de leur structure.

Nous avons abordé cette voie et nous avons pu isoler d'un produit de réaction à 20°C, entre $Co_2(CO)_8$ et l'amino-1 octadécène-9, un solide malheureusement trop impur et instable pour pouvoir en poursuivre la caractérisation.

A ce stade de notre travail, MARKO (126) a d'ailleurs publié un mémoire reflétant des préoccupations très proches si ce n'est identiques aux nôtres. Cet auteur a isolé les complexes formés par action de $Co_2(CO)_8$ sur les amines secondaires, dans les mêmes conditions que nous. Le complexe provenant de la pipéridine a la

structure suivante, après stabilisation par Ph_3P :



Les complexes analogues, ayant pour origine les amines aliphatiques primaires (n-propylamine, n-butylamine) et certaines amines aromatiques secondaires (N-méthylaniline, diphénylamine) ne peuvent pas, par contre, être isolés.

Dans la mesure où les résultats de MARKO peuvent être rapprochés des nôtres, il semblerait donc que notre hypothèse soit vérifiée :

dans un premier temps, l'amine réagit avec $Co_2(CO)_8$ pour donner un complexe avec une liaison N-Co :

$$2\ R\text{-}CH_2\text{-}NXH + Co_2(CO)_8 \longrightarrow 2\ R\text{-}CH_2\text{-}\overset{X}{\underset{|}{N}}\text{-}Co(CO)_4 + H_2$$

(X = H ou CH_3).

A partir de ce complexe σ on peut essayer d'expliquer la formation des formamides et des uréides.

Formation des uréides :

$$R\text{-}CH_2\text{-}NXCo(CO)_4 \rightleftharpoons R\text{-}CH_2\text{-}NXCOCo(CO)_3$$

(I)

Sous atmosphère de CO, on peut envisager la formation d'acyltétracarbonyles :

$$R\text{-}CH_2\text{-}NXCOCo(CO)_3 \overset{CO}{\rightleftharpoons} R\text{-}CH_2\text{-}NXCOCo(CO)_4$$

(II)

Comme cela a été postulé pour expliquer l'obtention de cétones, à partir d'oléfines et de $HCo(CO)_4$ (20, 127), on peut

envisager que (I) et (II) puissent réagir ensuite avec l'alkylcobaltcarbonyle, pour conduire aux uréides :

$$(I) + R\text{-}CH_2\text{-}NXCo(CO)_4 \longrightarrow (R\text{-}CH_2\text{-}NX)_2CO + Co_2(CO)_7$$

$$(II) + R\text{-}CH_2\text{-}NXCo(CO)_4 \longrightarrow (R\text{-}CH_2\text{-}NX)_2CO + Co_2(CO)_8$$

On peut également envisager qu'à partir de (I) et de (II) les réactions se fassent avec l'amine elle-même :

$$(I) + R\text{-}CH_2\text{-}NXH \longrightarrow (R\text{-}CH_2\text{-}NX)_2CO + HCo(CO)_3$$

$$(II) + R\text{-}CH_2\text{-}NXH \longrightarrow (R\text{-}CH_2\text{-}NX)_2CO + HCo(CO)_4$$

La réaction avec les complexes (I) et (II) et les amines, serait plus probable à pression et température élevées.

Formation des formamides :

A partir des complexes (I) et (II) on peut écrire deux types de réactions, soit :

$$(I) + HCo(CO)_4 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NX\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + Co_2(CO)_7$$

$$(II) + HCo(CO)_4 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NX\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + Co_2(CO)_8$$

soit :

$$(I) + H_2 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NX\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + HCo(CO)_3$$

$$(II) + H_2 \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}NX\underset{\underset{O}{\|}}{CH} + HCo(CO)_4$$

Compte tenu des résultats expérimentaux obtenus, ces

mécanismes paraissent justifiés, car dans les essais à basse température il est peu probable que l'on observe la formation de $HCo(CO)_4$ et, en fait, on n'a pratiquement pas formation de formamides dans ces conditions.

D E U X I E M E P A R T I E

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'HYDROFORMYLATION ET DES REACTIONS APPARENTEES, DANS LE DOMAINE DES ESTERS α,β-ETHYLENIQUES ET DES ALKENYLBENZENES

INTRODUCTION

Nous avons vu, dans la première partie de ce travail, que les oléfines internes fonctionnelles à longue chaîne, conduisent aisément, par hydroformylation, à des molécules bifonctionnelles.

La présence d'une fonction en bout de chaîne n'est pas gênante et ne compromet pas la réactivité des complexes intermédiaires, si ce n'est dans le cas des amines. Dans ce cas d'ailleurs, les produits obtenus ne sont pas dénués d'intérêt sur le plan de la synthèse.

Pour les exemples que nous avons décrits, la réaction OXO se présente comme un procédé de synthèse valable puisque les rendements en produits d'hydroformylation sont toujours convenables, voire excellents.

Malheureusement, lorsqu'on utilise des catalyseurs au cobalt, les produits obtenus ne sont pas très bien définis du fait de l'importance des phénomènes d'isomérisation. Avec le système rhodium-Ph_3P, par contre, on peut éviter les phénomènes d'isomérisation qui limitent la sélectivité de la réaction.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'appliquer la réaction d'hydroformylation à des composés oléfiniques, dans lesquels dès le départ, les possibilités d'isomérisation sont réduites. Dans ce but, nous avons étudié des substrats plus simples contenant des substituants susceptibles de limiter, si ce n'est de bloquer, le déplacement de la double liaison.

Nous avons choisi deux séries de composés :

- les esters α,β-éthyléniques : $-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-COOR$,

- les alkénylbenzènes : $-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}-C_6H_5$,

dont nous avons étudié l'hydroformylation par les dérivés du

cobalt et du rhodium, principalement le dicobaltoctacarbonyle et le rhodium supporté. Dans le cas du rhodium, nous avons également recherché l'influence des ligandes du type phosphines. En effet, il est possible de modifier le résultat d'une hydroformylation en jouant sur les conditions expérimentales mais également sur la nature des précurseurs catalytiques.

A partir des esters α,β-éthyléniques, on peut envisager en un nombre limité d'étapes, la synthèse de nombreux diols, diacides et lactones.

Des alkénylbenzènes, on passe aux phénylalkanals qui sont difficiles à obtenir par d'autres voies, et peuvent constituer d'intéressants intermédiaires de synthèse.

Dans chaque série de composés oléfiniques, nous avons essayé d'établir des relations entre la structure des produits de départ et celle des produits résultant de l'hydroformylation.

Malgré le nombre volontairement limité d'exemples choisis, il nous a paru possible de recueillir suffisamment de résultats pour tenter d'ébaucher des règles prévisionnelles pour l'hydroformylation des oléfines.

Cette démarche présente un intérêt certain sur le plan de la synthèse mais également sur celui des mécanismes, lesquels à l'heure actuelle comportent encore beaucoup d'inconnues.

CHAPITRE I

HYDROFORMYLATION DES ESTERS α,β-ETHYLENIQUES

D'après la littérature, l'hydroformylation des esters α,β-éthyléniques est possible, contrairement aux cétones et aldéhydes α,β-éthyléniques pour lesquels on observe uniquement l'hydrogénation du substrat (23, 128). Cette différence de comportement peut être attribuée à la différence d'énergie de résonance.

Les travaux concernant l'hydroformylation des esters α,β-éthyléniques font rarement état de l'emploi d'autres précurseurs catalytiques que les dérivés du cobalt.

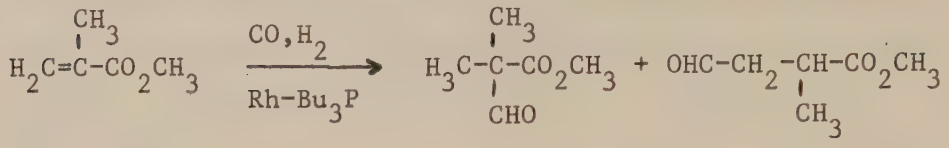
FALBE (102) a montré, cependant, que dans le cas du cinnamate d'éthyle, le rhodium conduit à de meilleurs rendements en produits d'hydroformylation que le cobalt :

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO_2C_2H_5 \xrightarrow{CO,H_2} C_6H_5\text{-}\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CO_2C_2H_5 + C_6H_5\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO_2C_2H_5$$

Co	8,5%	91,5%
Rh	73%	26%

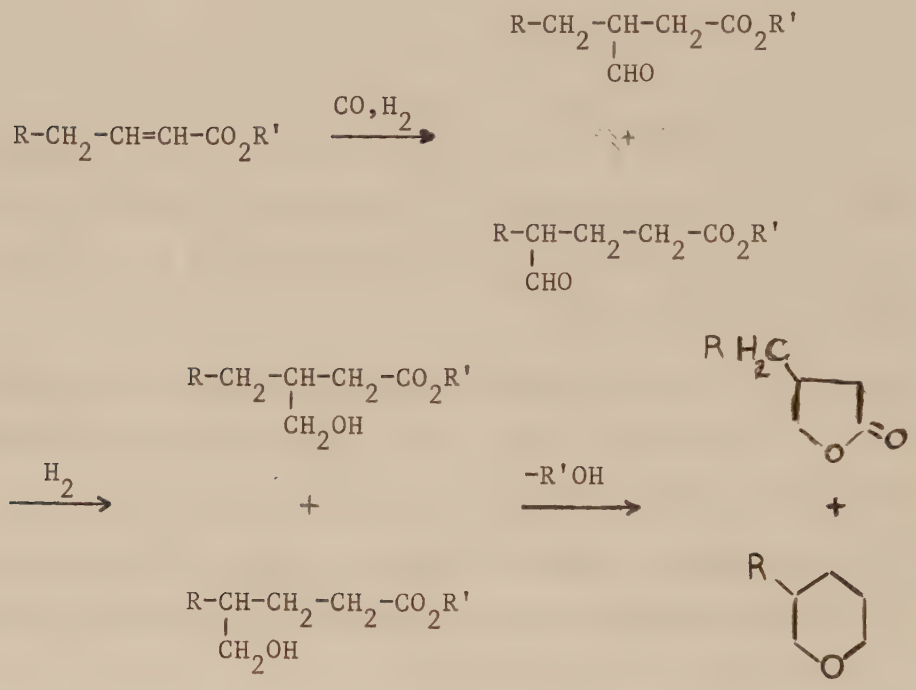
Cet auteur signale également qu'en utilisant le rhodium et la tributylphosphine il est possible d'obtenir, à partir du méthacrylate de méthyle, l'aldéhyde-ester possédant un atome de

carbone quaternaire avec 80% de rendement (102) :



Ce résultat est contraire aux règles de KEULEMANS (129), selon lesquelles la formation de tels composés est interdite dans le cas de la catalyse par les cobaltcarbonyles.

FALBE rapporte enfin, la préparation directe de lactones à partir d'esters α,β-insaturés (130, 131) :



Nous avons choisi, pour les essais que nous allons décrire, des conditions d'hydroformylation relativement douces (température notamment), de façon à diminuer au maximum les réactions secondaires (réduction des aldéhydes, phénomènes d'isomérisation). Cependant, pour parvenir à des réactions totales, en des temps convenables, nous avons été amené, selon les substrats étudiés, à faire varier la température et la concentration en précurseur.

Les analyses quantitatives ont été effectuées par CPG. Les produits obtenus ont été identifiés, soit par leurs spectres de

RMN ^1H à 60 MHz, après isolement par CPG préparative, soit par CPG sur deux phases par comparaison avec des échantillons identiques.

Les données des spectres IR et de masse ne sont indiquées que lorsqu'elles permettent d'apporter des éléments supplémentaires indispensables à l'identification des produits.

Dans la suite du texte et dans les tableaux de résultats, nous utilisons les expressions suivantes :

Taux de conversion : il s'agit du nombre de moles d'oléfines converties pour 100 moles mises en jeu.

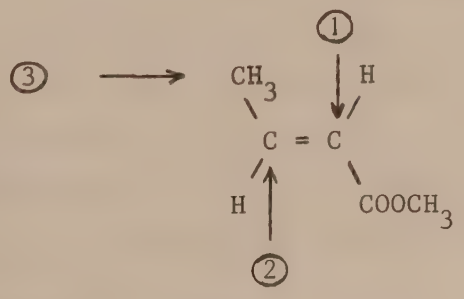
Spécificité : c'est le nombre de moles d'aldéhydes formés pour 100 moles d'oléfines converties.

Sélectivité : très souvent la sélectivité d'une réaction d'hydroformylation est donnée dans la littérature, pour les α-oléfines, comme étant le taux d'aldéhyde normal par rapport au taux d'aldéhydes ramifiés. Dans notre cas nous définirons la sélectivité de la réaction par rapport à l'aldéhyde principal formé, qu'il soit normal ou ramifié. Il pourra arriver qu'à partir d'un substrat pour lequel la spécificité de la réaction est faible, on ait une sélectivité élevée.

I.- HYDROFORMYLATION DU CROTONATE DE METHYLE.

(trans-butène-2 oate de méthyle).

On peut prévoir pour cet ester trois possibilités d'addition :



susceptibles de conduire aux aldéhydes suivants :

① — $CH_3 - CH_2 - CH(CHO)(COOCH_3)$

formyl-2 butanoate de méthyle

② — $CH_3 - CH(CH_2 - COOCH_3) - CHO$

formyl-3 butanoate de méthyle

③ — $CH_3OOC-(CH_2)_3-CHO$

formyl-4 butanoate de méthyle

l'hydrogénation de la double liaison conduisant au butyrate de méthyle, $CH_3-(CH_2)_2-COOCH_3$.

1/ Préparation du crotonate de méthyle.

L'acide crotonique du commerce est estérifié par le méthanol en présence d'acide fort, puis purifié par distillation.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

On retrouve les trois aldéhydes prévus, ainsi que l'ester saturé, en proportions variables selon les conditions expérimentales.

Les résultats des essais sont consignés dans le Tableau I. On constate qu'avec $Co_2(CO)_8$ la spécificité et la sélectivité de la réaction sont relativement élevées, puisque le taux d'hydroformylation est faible, et que l'aldéhyde normal représente 72,6% du mélange total. Il y a également formation de 21,3% de formyl-3 butanoate de méthyle.

Par contre, on constate l'absence de l'aldéhyde à structure malonique.

TABLEAU I

HYDROFROMYLATION DU CROTONATE DE METHYLE

Température 120°C - Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine

Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine - Ph_3P 2.10^{-2} mole/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Taux de Conversion (a)	Spécificité (b)	Distribution des aldéhydes (C)		
				$OHC-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3$	$OHC-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOCH_3$	$OHC-(CH_2)_3-COOCH_3$
$Co_2(CO)_8$	125	99,1	94,7	$\simeq$ 0	21,3	72,6
Rh	160	98,7	68,6	3,2	57,6	7,0
$Rh-Ph_3P$	385	100	49,0	47,3	1,7	0

(a) Moles d'oléfines converties pour 100 moles mises en jeu

(b) Moles d'aldéhydes formés pour 100 moles d'oléfines converties

(c) Moles de chaque aldéhyde isomère pour 100 moles d'oléfines mises en jeu.

En présence de rhodium/alumine, la réaction conduit aux trois aldéhydes isomères prévus. La spécificité de la réaction est très moyenne puisqu'elle ne dépasse pas 69%.

La sélectivité est, par contre, très élevée pour le formyl-3 butanoate de méthyle.

L'essai au rhodium, en présence de Ph_3P, conduit à un résultat très différent des précédents. Tout d'abord, la spécificité de la réaction est encore plus faible qu'avec le rhodium seul, mais ce qui est plus important concerne la sélectivité qui est totalement inversée. Le composé principal est dans ce cas l'aldéhyde à structure malonique.

Comme nous l'avons signalé plus haut, FALBE a pu mettre en évidence le même genre d'induction avec Rh et Bu_3P, dans le cas du méthacrylate de méthyle (102).

A côté de l'aldéhyde à structure malonique, on ne trouve qu'une trace de formyl-3 butanoate de méthyle et pas d'aldéhyde normal.

3/ Discussion.

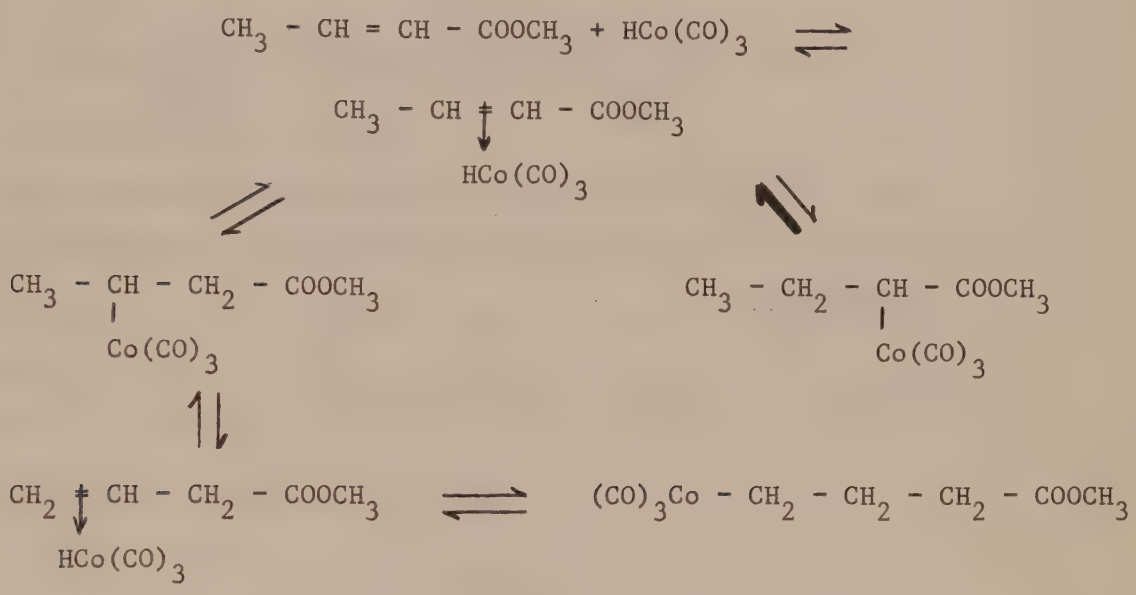
Ces essais avec le crotonate montrent, de manière assez spectaculaire, les possibilités d'orientation de la sélectivité dans le cas de l'hydroformylation. En effet, à partir du même substrat, il est possible, en jouant sur la nature du précurseur catalytique, d'orienter l'addition vers la formation de l'un des trois aldéhydes susceptibles de se former, et cela avec des rendements très convenables.

Le fait que la spécificité soit plus faible avec le rhodium qu'avec le cobalt peut s'expliquer, si on considère que le cobalt est plus isomérisant que le rhodium, et que le groupement ester peut influer sur la stabilité des intermédiaires réactionnels que sont les complexes σ .

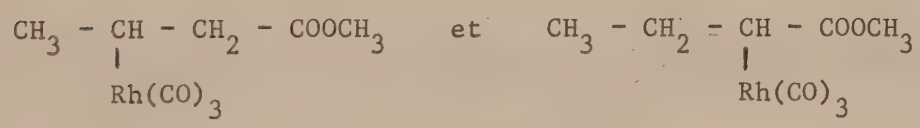
Ainsi, avec le cobalt qui est connu pour donner en majorité des aldéhydes normaux, même à partir d'oléfines internes, on

aurait une suite d'équilibres rapides entre complexes π et σ, fortement déplacés vers la formation d'alkylcobaltcarbonyles normaux.

L'influence du groupement $-COOCH_3$ serait alors négligeable.



Avec le rhodium, moins isomérisant que le cobalt, à cause de la stabilité plus grande des intermédiaires réactionnels, on devrait avoir surtout formation des deux alkylrhodiumcarbonyles secondaires suivants :

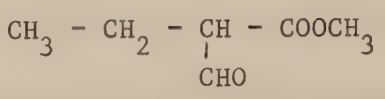


lesquels subiraient l'effet de déstabilisation du groupement carbométhoxyle, en particulier celui dont le métal est lié au carbone en α de $-COOCH_3$.

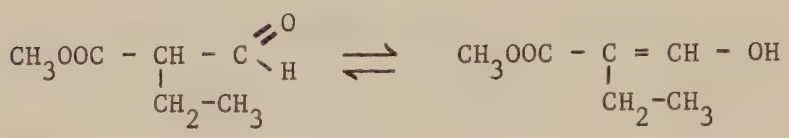
4/ Caractérisation des produits de la réaction.

- Butanoate de méthyle, identifié par CPG par comparaison avec un échantillon authentique.

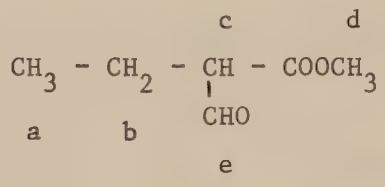
- Formyl-2 butanoate de méthyle,



isolé par CPG préparative, en mélange avec sa forme énolique :



RMN : - signaux attribuables à la forme aldéhyde (en prenant comme référence l'intégration du méthyle on aurait environ 50% d'aldéhyde et 50% d'énol).



a, massif, 3H, 1,0 ppm,

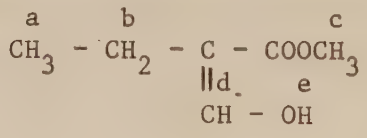
b, massif, 2H, 1,98 ppm,

c, triplet dédoublé, 0,5H, 3,14 ppm, J_{cb} = 6,8 Hz, J_{ce} = 2,2 Hz,

d, singulet, 1,5H, 3,74 ppm,

e, doublet, 0,5H, 9,66 ppm.

- signaux attribuables à la forme énol :



a, massif, 3H, 1,0 ppm,

b, massif, 2H, 1,98 ppm,

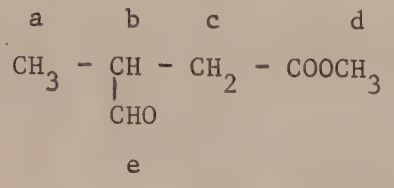
c, singulet, 1,5H, 3,78 ppm,

d, doublet, 0,5H, 7 ppm, J_{de} = 12,8 Hz,

e, doublet, 0,5H, 11,2 ppm.

IR : ν(OH) 3387, ν(C=C) 1668 cm^{-1}.

- Formyl-3 butanoate de méthyle.



RMN :

a, doublet, 3H, 1,15 ppm, J_{ab} = 7 Hz.

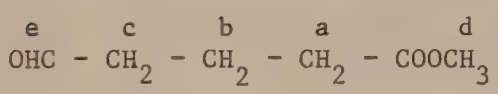
b,c, massif, 3H, 2,5 ppm,

d, singulet, 3H, 3,65 ppm,

e, singulet, 1H, 9,65 ppm.

(A la place du doublet attendu pour H_e on observe un singulet légèrement élargi, ce qui peut s'expliquer par une faible constante de couplage, à la limite de la résolution de l'appareil).

- Formyl-4 butanoate de méthyle.



RMN :

a,b,c, massif, 6H, 2,16 ppm,

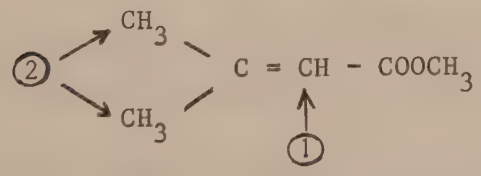
d, singulet, 3H, 3,61 ppm,

e, triplet, 1H, 9,71 ppm, J_{ec} = 1,3 Hz

II.- HYDROFORMYLATION DU DIMETHYL-3,3 ACRYLATE DE METHYLE.

(méthyl-3 butène-2 oate de méthyle).

On peut prévoir deux possibilités d'addition sur cet ester :



L'addition du groupement -CHO sur le carbone en β de $-COOCH_3$ est très improbable, d'après ce que prévoient les règles de KEULEMANS (129).

On peut donc envisager la formation des aldéhydes suivants :

① ⟶ $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{CHO}{|}}{CH} - COOCH_3$

formyl-2 méthyl-3 butanoate de méthyle

② ⟶ $OHC - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - COOCH_3$

méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle

ainsi que du produit d'hydrogénation, l'isovalérianate de méthyle, $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - COOCH_3$.

1/ Préparation du diméthyl-3,3 acrylate de méthyle.

Cet ester a été préparé par estérification de l'acide du commerce par le méthanol, en présence d'acide fort, puis purifié par distillation.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Le seul aldéhyde que l'on trouve, à côté de l'isovalérianate de méthyle, est le méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle.

D'après les données du Tableau II, on note qu'en présence de $Co_2(CO)_8$, la spécificité et la sélectivité de la réaction sont élevées.

Le seul aldéhyde obtenu est l'aldéhyde normal, ce qui confirme les résultats obtenus avec le crotonate de méthyle.

En présence du rhodium/alumine, seul ou avec Ph_3P, on observe uniquement la formation d'isovalérianate de méthyle.

Ce résultat est surprenant. C'est, à notre connaissance, le seul exemple d'hydrogénation totale d'un ester éthylénique aliphatique conjugué, dans les conditions de l'hydroformylation.

TABLEAU II

HYDROFORMYLATION DU DIMETHYL-3,3 ACRYLATE DE METHYLE

Température 120°C avec $Co_2(CO)_8$; 150°C avec Rh et $Rh-Ph_3P$ - Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$)

$Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh $0,5.10^{-2}$ at. g/mole oléfine - Ph_3P 10^{-1} mole/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Taux de conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes	
				$OHC-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-COOCH_3$	$OHC-\underset{\displaystyle CH(CH_3)_2}{\underset{\vert}{CH}}-COOCH_3$
$Co_2(CO)_8$	150	100	94	94	0
Rh/alumine	210	100	0	0	0
$Rh-Ph_3P$	270	100	0	0	0

Nous avons voulu voir si la nature du précurseur catalytique pouvait apporter un changement; nous avons pour cela utilisé $RhCl_3$, 4 H_2O et $RhClCO(Ph_3P)_2$.

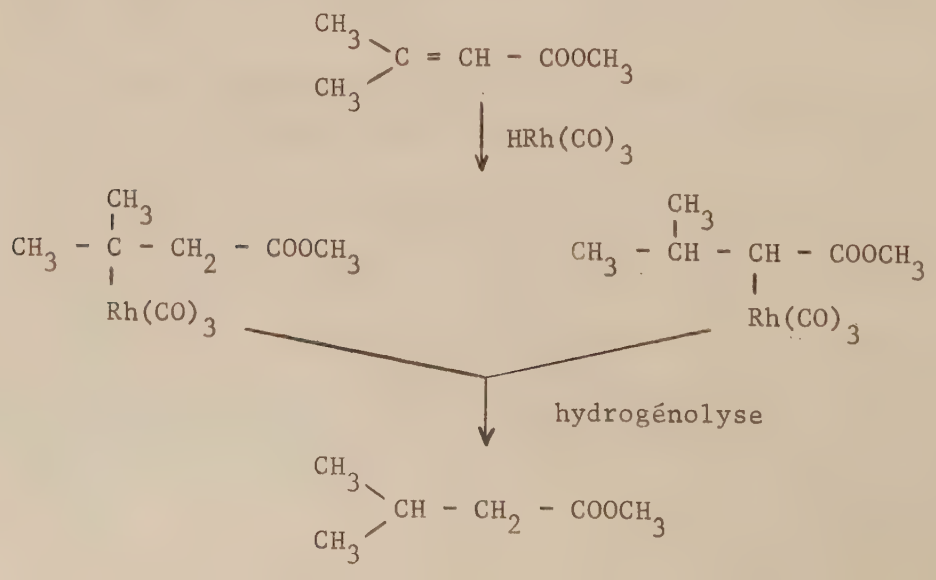
Les résultats sont identiques à ceux trouvés avec Rh/alumine et Rh/alumine-Ph_3P.

On constate, d'autre part, que la réaction est particulièrement lente avec Rh (cela, quelle que soit la forme sous laquelle on l'emploie). Pour que la réaction soit totale en un temps convenable, il faut opérer à 150°C, avec des concentrations en Rh cinq fois supérieures à celles utilisées habituellement.

Si on diminue la température, les temps de réaction sont très longs et l'hydrogénation est toujours la seule réaction observée.

A la lumière des résultats actuels, il semble que le fait que l'on ait uniquement hydrogénation, soit imputable à la présence, à la fois des groupements isopropyle et carbométhoxyle, puisque, avec le crotonate de méthyle l'hydroformylation est la réaction principale.

Dans le cas du rhodium, l'isomérisation ne se produirait pas et les deux alkylrhodiumcarbonyles formés, seraient hydrogénolysés sans qu'il y ait possibilité d'évolution vers la formation d'acylrhodiumcarbonyles :



3/ Application à quelques synthèses.

La spécificité et la sélectivité particulièrement élevées de l'hydroformylation par $Co_2(CO)_8$ nous ont incité à préparer quelques dérivés du méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle, $OHC-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-COOCH_3$, soit directement au cours de l'hydroformylation, soit après isolement de l'aldéhyde.

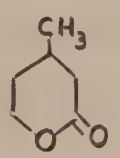
a) Préparation du méthyl-3 hydroxy-5 pentanoate de méthyle et du méthyl-3 pentanolide-5.

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce travail, la température à laquelle est conduite une hydroformylation et le rapport des pressions partielles des gaz, influent fortement sur la nature et la proportion des produits formés. En particulier, les aldéhydes sont transformés en alcools à température et pression d'H_2 élevées.

Nous pensions, en travaillant vers 190-200°C, avec un excès d'H_2 par rapport à CO, pouvoir aboutir assez aisément au méthyl-3 hydroxy-5 pentanoate de méthyle :

$$HOCH_2 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - COOCH_3,$$

et à température encore plus élevée, au méthyl-3 pentanolide-5 :



que FALBE a signalé avoir obtenu dans des conditions similaires (130).

En réalité, tous les essais que nous avons effectués entre 150 et 300°C, nous ont conduit à des mélanges complexes renfermant en proportions diverses, l'isovalérianate de méthyle, l'aldéhyde-ester, l'alcool-ester et la lactone, ainsi que des polyesters provenant d'une alcoolyse intermoléculaire.

L'isolement de l'alcool-ester à partir des mélanges les plus favorables est quasi impossible. Celui de la lactone est plus aisé, mais le rendement ne dépasse pas 40%.

Si on arrête l'hydroformylation au stade de l'aldéhyde, il est possible d'obtenir l'alcool-ester avec un excellent rendement (75%) par réduction avec $NaBH_4$ à 0°C. Ce composé ne peut être purifié que par chromatographie d'adsorption en phase liquide, car la distillation, même sous pression réduite, entraîne sa transformation à la fois en lactone et polyesters.

Il faut signaler toutefois que la transformation de l'alcool-ester en lactone est quantitative dans les conditions de la chromatographie en phase gazeuse.

b) Préparation du méthyl-3 pentanediol-1,5.

Au moyen de $LiAlH_4$, on passe aisément de l'aldéhyde-ester au diol correspondant :

$$OHC-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOCH_3 \xrightarrow{LiAlH_4} HOCH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH$$

Les rendements (85%) sont supérieurs à ceux des autres méthodes indiquées dans la littérature (132).

4/ Caractérisation des produits de la réaction.

- L'isovalérianate de méthyle, a été identifié par CPG par comparaison avec un échantillon authentique.

- Méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle,

$$\underset{f}{OHC} - \underset{d}{CH_2} - \underset{\displaystyle \underset{a}{CH_3}}{\underset{|}{\overset{b}{CH}}} - \underset{c}{CH_2} - \underset{e}{COOCH_3}$$

RMN :

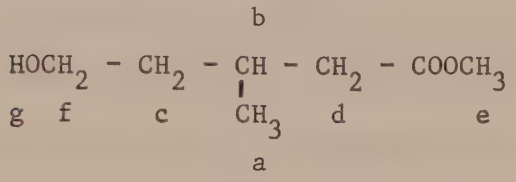
a, doublet, 3H, 1,04 ppm, J_{ab} = 5,5 Hz

b, c, d, massif complexe, 5H, 2,1-2,6 ppm

e, singulet, 3H, 4,63 ppm

f, triplet, 1H, 9,40 ppm, J_{fe} = 1,5 Hz.

- Méthyl-3 hydroxy-5 pentanoate de méthyle,



RMN :

a, doublet, 3H, 0,96 ppm, J_{ab} = 6,5 Hz

b, c, d, massif complexe, 5H, 1,3-2,5 ppm

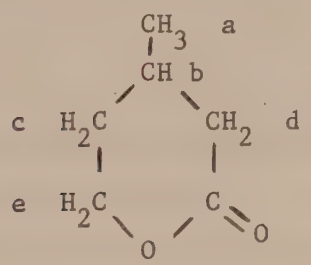
e, singulet, 3H, 3,66 ppm

f, triplet, 2H, 3,60 ppm, J_{fc} = 6,5 Hz

g, singulet, 1H, 3,36 ppm.

IR : ν(CO) 1725, ν(OH) 3330 cm^{-1}.

- Méthyl-3 pentanolide-5,



RMN :

a, doublet, 3H, 1,07 ppm, J_{ab} = 5,5 Hz

b, c, d, massif complexe, 5H, 1,3-2,7 ppm

e, multiplet, 2H, 4,25 ppm

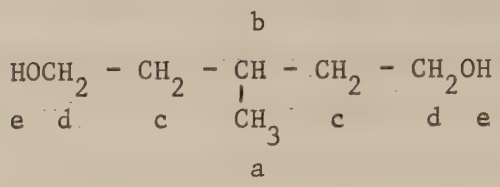
SM :

Pic moléculaire à m/e = 114

Pic à m/e = 99 ($M-CH_3$)

Pics à m/e = 70 et 71 (99-CO et 99-CHO) et m/e = 42, caractéristique des δ-lactones (133).

- Méthyl-3 pentanediol-1,5,



RMN :

a, doublet, 3H, 0,90 ppm, J_{ab} = 5,5 Hz

b, c, massif complexe, 1,0-2,0 ppm

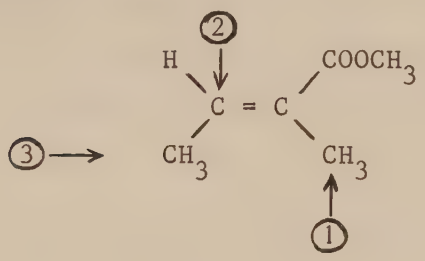
d, triplet, 4H, 3,96 ppm, J_{ac} = 6,6 Hz

e, singulet, 2H, 4,38 ppm.

III.- HYDROFORMYLATION DU TIGLATE DE METHYLE.

(méthyl-2 butène-2 oate de méthyle-(E))

Les différents sites d'addition prévisibles sont les suivants :



Ainsi, à côté de l'ester saturé, $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3$

(méthyl-2 butanoate de méthyle), on peut attendre les résultats suivants :

① ⟶ $OHC - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}} - COOCH_3$

Formylméthyl-2 butanoate de méthyle.

② ⟶ $OHC - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - COOCH_3$ (thréo et érythro)

Méthyl-2 formyl-3 butanoate de méthyle.

③ ⟶ $OHC - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - COOCH_3$

Méthyl-2 formyl-4 butanoate de méthyle.

1/ Préparation du tiglate de méthyle.

Cet ester a été préparé à partir de l'acide correspondant (produit du commerce) par estérification par le sulfate de méthyle, puis purifié par distillation.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

On obtient, à côté du méthyl-2 butanoate de méthyle, les trois aldéhydes possibles.

Les résultats consignés dans le Tableau III, permettent de dégager les points suivants :

- En présence de $Co_2(CO)_8$, contrairement à ce que l'on a pu observer pour les deux esters précédents, on constate que la spécificité et la sélectivité de la réaction sont assez faibles.

Le taux de méthyl-2 butanoate de méthyle est beaucoup plus élevé que prévu, puisque dans le cas du crotonate de méthyle et du diméthyl-3,3 acrylate de méthyle, la réaction d'hydrogénation est pratiquement négligeable. En ce qui concerne la sélectivité de la réaction, on constate que les deux aldéhydes prédominants résultent d'une isomérisation. L'isomère le moins ramifié, le méthyl-2 formyl-4 butanoate de méthyle, est prépondérant.

- Avec le rhodium, on trouve une spécificité inverse de celle observée jusqu'à maintenant dans le cas des esters, puisqu'elle atteint 95%. La sélectivité est, par contre, assez faible.

Les trois aldéhydes isomères se forment dans des proportions différentes.

Il faut noter que le diastéréoisomère thréo est environ trois fois plus important que le diastéréoisomère érythro. Nous reviendrons

TABLEAU III

HYDROFORMYLATION DU TIGLATE DE METHYLE

Température 120°C - Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at. g/mole oléfine - Ph_3P 2.10^{-2} mole/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes			
				$OHC-\underset{CH_3}{\overset{}{CH}}-\underset{CH_3}{\overset{}{CH}}-COOCH_3$		$OHC-CH_2-\underset{CH_2-CH_3}{\overset{}{CH}}-COOCH_3$	$OHC-(CH_2)_2-\underset{CH_3}{\overset{}{CH}}-COOCH_3$
				Erythro	Thréo		
$Co_2(CO)_8$	460	98,2	49,5	0,5	0,5	18,9	28,7
Rh/alumine	530	92,7	95,0	8,4	23,4	38,9	17,4
$Rh-Ph_3P$	540	13,1	81,6	1,7	3,6	5,4	$\simeq$ 0

plus loin sur la stéréochimie de l'addition au cours de l'hydroformylation, et nous essaierons d'expliquer les différences constatées entre le rhodium et le cobalt à l'aide de ces résultats.

En présence de Ph_3P la réaction est particulièrement longue, après 9 heures le taux de conversion n'est que de 13,1%.

3/ Discussion.

- Dans le cas du cobalt, on peut tenter d'expliquer les différences de spécificité constatées, entre le tiglate de méthyle et les deux autres esters étudiés, par la stabilité relative des intermédiaires réactionnels (alkylcobaltcarbonyles).

L'addition de $HCo(CO)_3$ sur le tiglate de méthyle peut donner deux types d'alkylcobaltcarbonyles :

$$CH_3 - \underset{\underset{Co(CO)_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - COOCH_3 \quad \text{et} \quad CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{Co(CO)_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}} - COOCH_3$$

(I) (II)

(I) pourrait conduire aux deux diastéréoisomères du méthyl-2 formyl-3 butanoate de méthyle, et surtout au méthyl-2 formyl-4 butanoate de méthyle, après isomérisation.

(II) plus instable, par suite de la substitution du carbone lié au cobalt, réagirait de deux manières différentes : il pourrait, soit s'isomériser pour donner l'aldéhyde, $OHC-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-COOCH_3$,

soit s'hydrogénolyser pour donner l'ester saturé.

FALBE (130) signale, d'ailleurs, que lorsque l'on soumet le méthacrylate de méthyle, $CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-COOCH_3$, à la réaction OXO

en présence de $Co_2(CO)_8$, on obtient 42% d'isobutyrate de méthyle, à côté du méthyl-2 formyl-3 propanoate de méthyle.

- Avec Rh/alumine, le point important réside dans l'augmentation de la spécificité. Il semblerait que la présence d'un CH_3 sur le carbone sp2, en α de $COOCH_3$, limite l'effet déstabilisant du groupement ester. Pour des raisons stériques, l'isomérisation serait alors favorisée, ce qui expliquerait le taux d'addition relativement faible du groupement CHO sur le carbone β , et la proportion élevée des aldéhydes, $OHC-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-COOCH_3$ et $OHC-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOCH_3$.

4/ Caractérisation des produits de la réaction.

- Méthyl-2 butanoate de méthyle, $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOCH_3$,

identifié par CPG par comparaison avec un échantillon authentique.

- Formylméthyl-2 butanoate de méthyle,

$$\overset{f}{OHC}-\overset{d}{CH_2}-\overset{c}{\underset{\underset{\overset{b}{CH_2}-\overset{a}{CH_3}}{|}}{CH}}-\overset{e}{COOCH_3}$$

RMN :

a, triplet, 3H, 0,92 ppm, J_{ab} = 6,5 Hz

b, massif, 3H, 1,63 ppm

c, d, massif, 3H, 2,67 ppm

e, singulet, 3H, 3,64 ppm

f, triplet, 1H, 9,72 ppm, J_{fd} = 0,9 Hz

- Méthyl-2 formyl-4 butanoate de méthyle,

$$\overset{f}{OHC}-\overset{d}{CH_2}-\overset{b}{CH_2}-\overset{c}{\underset{\underset{\overset{a}{CH_3}}{|}}{CH}}-\overset{e}{COOCH_3}$$

RMN :

a, doublet, 3H, 1,16 ppm, J_{ac} = 7 Hz

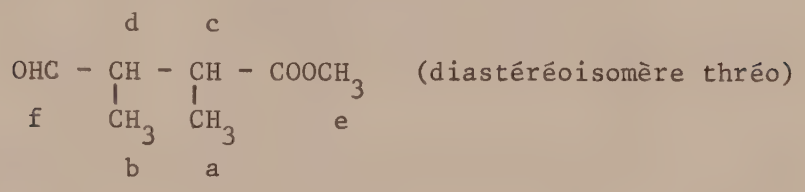
b, massif, 2H, 1,82 ppm

c, d, massif, 3H, 2,43 ppm

e, singulet, 3H, 3,65 ppm

f, triplet, 1H, 9,65 ppm, J_{fd} = 1,2 Hz.

- Méthyl-2 formyl-3 butanoate de méthyle,



(diastéréoisomère thréo)

RMN : (100 MHz)

Par CPG préparative nous n'avons pu isoler que ce diastéréoisomère, l'efficacité des colonnes utilisées n'étant pas parfaite avec ce type de composés.

La structure du diastéréoisomère thréo a été attribuée par analogie avec les diastéréoisomères du méthyl-2 phényl-3 butanal, $C_6H_5-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CHO$ (voir chapitre II), d'après les ordres d'élution (V_R érythro < V_R thréo).

a, doublet, 3H, 1,09 ppm, J_{ac} = 1,9 Hz

b, doublet, 3H, 1,15 ppm, J_{bd} = 1,8 Hz

c, d, multiplet, 2H, 2,77 ppm

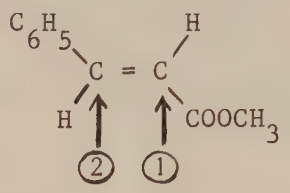
e, singulet, 3H, 3,65 ppm

f, doublet, 1H, 9,64 ppm, J_{fd} < 0,5 Hz.

IV.- HYDROFORMYLATION DU CINNAMATE DE METHYLE.

(Trans-phényl-3 propénoate de méthyle).

On peut envisager deux possibilités de fixation du groupement-CHO, soit en α, soit en β du carbométhoxyle :



A côté du dihydrocinnamate de méthyle, on peut donc prévoir la formation des deux aldéhydes isomères suivants :

① ⟶ $C_6H_5 - CH_2 - \underset{\underset{CHO}{|}}{CH} - COOCH_3$

Formyl-2 phényl-3 propanoate de méthyle

② ⟶ $C_6H_5 - \underset{\underset{CHO}{|}}{CH} - CH_2 - COOCH_3$

Formyl-3 phényl-3 propanoate de méthyle.

1) Préparation du cinnamate de méthyle.

Produit du commerce purifié par distillation.

2) Résultats de l'hydroformylation.

On obtient uniquement le formyl-3 phényl-3 propanoate de méthyle, à côté de l'ester saturé, le dihydrocinnamate de méthyle, $C_6H_5-(CH_2)_2-COOCH_3$.

D'après les données du Tableau IV, on constate qu'en présence de $Co_2(CO)_8$, la réaction d'hydrogénation est la réaction principale, il n'y a formation que de 29,4% d'aldéhyde.

Avec le rhodium, la réaction est beaucoup plus spécifique, puisque le formyl-3 phényl-3 propanoate de méthyle représente 75,3% du total.

TABLEAU IV

HYDROFORMYLATION DU CINNAMATE DE METHYLE

Température 120°C - Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$)

$Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Ph_3P 2.10^{-2} mole/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes	
				$C_6H_5-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-CH_2-COOCH_3$	$C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-COOCH_3$
$Co_2(CO)_8$	405	88,1	33,4	29,4	0
Rh/alumine	320	100	75,3	75,3	0
Rh-Ph_3P	375	100	60,8	60,8	0

En présence de Ph_3P, le rhodium conduit au même aldéhyde mais la réaction d'hydrogénation est alors plus importante.

3) Discussion.

La présence du cycle aromatique influence à la fois, la spécificité et la sélectivité de l'hydroformylation.

L'influence sur la spécificité n'est pas la même suivant que la catalyse est effectuée avec le cobalt ou le rhodium. Avec le cobalt, elle est plus faible qu'avec le rhodium. En ce qui concerne la sélectivité de la réaction, on constate que le groupement phényle semble orienter l'addition, puisque l'on a uniquement formation de l'aldéhyde en α du phényle.

4) Caractérisation des produits de la réaction.

- Dihydrocinnamate de méthyle,

$$\underset{d}{C_6H_5} - \underset{b}{CH_2} - \underset{a}{CH_2} - \underset{c}{COOCH_3}$$

RMN :

a, b, multiplet, 4H, 2,33-3,10 ppm
c, singulet, 3H, 3,57 ppm
d, massif, 5H, 7,15 ppm.

- Formyl-3 phényl-3 propanoate de méthyle,

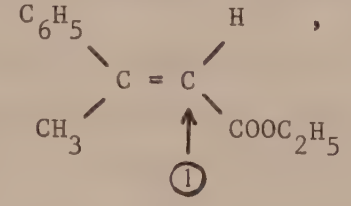
$$\underset{d}{C_6H_5} - \underset{\substack{c \\ | \\ CHO \\ e}}{CH} - \underset{a}{CH_2} - \underset{b}{COOCH_3}$$

RMN :

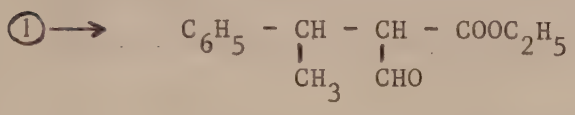
a, octuplet (ABX), 2H, 2,78 ppm
b, singulet, 3H, 3,57 ppm
c, triplet, (ABX), 1H, 4,08 ppm
d, massif, 5H, 7,26 ppm
e, singulet, 1H, 9,6 ppm.

V.- HYDROFORMYLATION DU β -METHYL CINNAMATE D'ETHYLE.

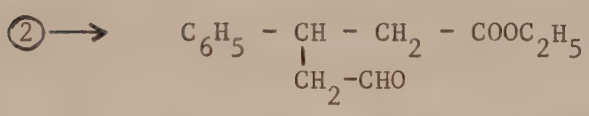
(Phényl-3 butène-2 oate de méthyle).

Avec,  , on peut envisager deux

possibilités d'addition du groupement formyle, soit la formation de deux aldéhydes isomères, en plus de l'ester saturé, $C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-COOC_2H_5$, (phényl-3 butanoate d'éthyle) :



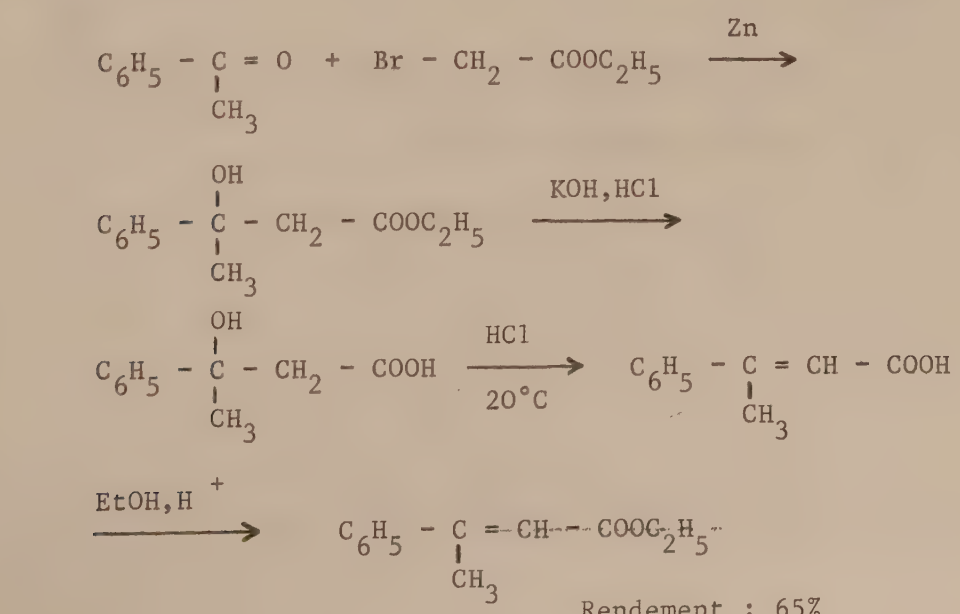
Formyl-2 phényl-3 butanoate d'éthyle



Phényl-3 formyl-4 butanoate d'éthyle.

1) Préparation du β -méthyl cinnamate d'éthyle.

Cet ester a été préparé par réaction de Réformatsky entre l'acétophénone et le bromoacétate d'éthyle, suivie d'une déshydratation de l'acide-alcool :



Rendement : 65%

2) Résultats de l'hydroformylation.

Les seuls produits obtenus sont le phényl-3 butanoate d'éthyle et le phényl-3 formyl-4 butanoate d'éthyle.

Dans le Tableau V, sont consignés les résultats des essais. Ils indiquent qu'avec $Co_2(CO)_8$, comme avec Rh/alumine, la réaction d'hydrogénation est la réaction principale. Elle est, d'ailleurs, légèrement plus importante avec le rhodium qu'avec le cobalt.

3) Discussion.

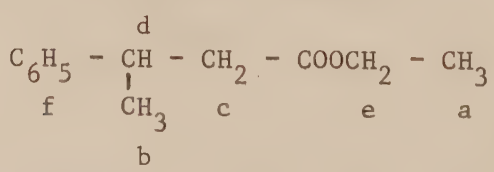
La présence, à la fois d'un groupement phényle et d'un CH_3 sur un même carbone sp2, affecte plus la spécificité dans le cas de la catalyse par les rhodiumcarbonyles que par les cobaltcarbonyles.

En effet, si on compare les résultats obtenus avec le cinnamate de méthyle on voit que la spécificité de la réaction passe de 33,4 à 17,8 avec le cobalt alors qu'avec Rh/alumine elle passe de 75,3 à 12,7.

Cela peut être imputé, une fois de plus, au fait que les cobaltcarbonyles sont plus isomérisants que les rhodium-carbonyles. Cependant, par rapport au diméthyl-3,3 acrylate de méthyle, on remarque que le remplacement d'un méthyle par un phényle fait passer la spécificité de 0 à 12,7 avec Rh/alumine.

4) Caractérisation des produits de la réaction.

- Phényl-3 butanoate d'éthyle.



RMN :

a, triplet, 3H, 1,08 ppm, J_{ae} = 7 Hz

b, doublet, 3H, 1,24 ppm, J_{bd} = 7 Hz

TABLEAU V

HYDROFORMYLATION DU α-METHYL CINNAMATE D'ETHYLE

Température 145°C - Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$)

$Co_2(CO)_8$ $1,6.10^{-2}$ mole/mole oléfine - Rh $1,8.10^{-3}$ at.g/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes	
				$C_6H_5-CH(CH_2-CHO)-CH_2-COOC_2H_5$	$C_6H_5-CH(CH_3CHO)-CH-COOC_2H_5$
$Co_2(CO)_8$	65	100	17,8	17,8	0
Rh/alumine	125	100	12,7	12,7	0

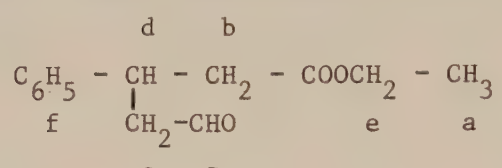
c, multiplet (AA'X), 2H, 2,41 ppm,

d, multiplet (AA'X), 1H, 3,17 ppm,

e, quadruplet, 2H, 3,90 ppm,

f, massif, 5H, 7,00 ppm.

- Phényl-3 formyl-4 butanoate d'éthyle.



RMN :

a, triplet, 3H, 1,1 ppm, J_{ae} = 7 Hz,

b, doublet, 2H, 2,5 ppm, J_{bd} = 7 Hz,

c, doublet dédoublé, 2H, 2,67 ppm, J_{cd} = 7 Hz, J_{cg} = 1,8 Hz,

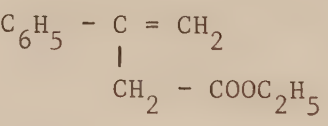
d, multiplet, 1H, 3,58 ppm,

e, quadruplet, 2H, 3,91 ppm, J_{ea} = 7 Hz,

f, massif, 5H, 7,03 ppm,

g, triplet, 1H, 9,35 ppm, J_{gc} = 1,8 Hz.

VI.- HYDROFORMYLATION DU PHENYL-3 BUTENE-3 OATE D'ETHYLE.



Cet ester n'est pas α, β-éthylénique comme ceux que nous avons examinés jusqu'à présent. Nous avons, cependant, jugé utile de le comparer aux autres, dans le but de préciser l'effet du noyau aromatique, indépendamment de celui du groupement ester.

1/ Préparation du phényl-3 butène-3 oate d'éthyle.

On utilise le même procédé que pour la synthèse du β-méthyl cinnamate d'éthyle, mais la déshydratation est effectuée directement sur l'hydroxyester par chauffage sous pression réduite

en présence de $KHSO_4$. On récupère alors un mélange des deux isomères, comportant 65% de phényl-3 butène-3 oate d'éthyle. Le phényl-3 butène-3 oate d'éthyle est obtenu pur après distillation. Rendement : 36%.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Les produits obtenus sont évidemment les mêmes que ceux trouvés à partir du β-méthyl cinnamate d'éthyle, c'est-à-dire, l'ester saturé et le phényl-3 formyl-4 butanoate d'éthyle.

D'après les données du Tableau VI, on constate que la spécificité avec $Co_2(CO)_8$ est la même que celle obtenue à partir de l'ester α,β-insaturé isomère.

Par contre, avec Rh comme précurseur catalytique, la réaction est beaucoup plus spécifique, elle conduit à 47,3% de phényl-3 formyl-4 butanoate d'éthyle, $C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_2-CHO}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOC_2H_5$,

pour un taux de conversion de 64,6%, au lieu de 12,7% à partir du β-méthyl cinnamate d'éthyle.

3/ Discussion.

Ces résultats montrent clairement que l'influence des groupements phényle et ester n'est pas la même, suivant le catalyseur auquel on s'adresse.

Dans le cas du rhodium, l'effet du groupement ester semble déterminant pour la spécificité, alors que l'effet du groupement phényle semble l'être pour la sélectivité.

VII.- CAS DU DIPHENYL-3,3 ACRYLATE D'ETHYLE.

Avec $C_6H_5-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5$, on ne peut envisager qu'un seul type d'addition, il s'agit de l'addition sur le carbone en α de $-COOC_2H_5$. Cependant, compte tenu des résultats précédents, il

TABLEAU VI

HYDROFORMYLATION DU PHENYL-3 BUTENE-3 OATE D'ETHYLE

Température 120°C - Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$)

$Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes	
				$C_6H_5-CH-CH_2-COOC_2H_5$ CH_2-CHO	$C_6H_5-CH-CH-COOC_2H_5$ CH_3CHO
$Co_2(CO)_8$	350	98,5	14,2	14,0	0
Rh/alumine	325	64,6	73,2	47,3	0

semble peu probable qu'il y ait formation de formyl-2 diphényl-3,3 propanoate d'éthyle, $C_6H_5 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - \underset{\underset{CHO}{|}}{CH} - COOC_2H_5$.

1/ Préparation du diphényl-3,3 acrylate d'éthyle.

Par condensation de Réformatsky entre la benzophénone et le bromoacétate d'éthyle, on obtient un hydroxyester qui est ensuite déshydraté :

$$C_6H_5 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C} = O + Br - CH_2 - COOC_2H_5 \xrightarrow{Zn}$$

$$C_6H_5 - \overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}} - CH_2 - COOC_2H_5 \xrightarrow[\nabla]{KHSO_4}$$

$$C_6H_5 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C} = CH - COOC_2H_5.$$

Rendement : 59% par rapport à l'acétophénone.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Aussi bien avec $Co_2(CO)_8$ qu'avec Rh, on obtient uniquement le diphényl-3,3 propanoate d'éthyle :

$$C_6H_5 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - COOC_2H_5$$

D'après les données du Tableau VII, on constate qu'avec Rh la durée de la réaction est beaucoup plus longue qu'avec $Co_2(CO)_8$.

Ces résultats peuvent être imputés à la forte conjugaison, due à la présence de deux groupements phényles et du groupement ester.

TABLEAU VII

HYDROFORMYLATION DU DIPHENYL-3,3 ACRYLATE D'ETHYLE

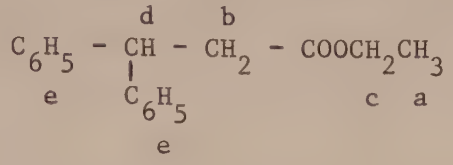
Température 140°C - Pression 160 bars (P_{H_2} = PCO)

$Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité
$Co_2(CO)_8$	90	100	0
Rh/alumine	180	100	0

3/ Caractérisation du produit de la réaction.

- Diphényl-3,3 propanoate d'éthyle,



RMN :

a, triplet, 3H, 0,96 ppm, J_{ac} = 7 Hz,

b, doublet, 2H, 2,86 ppm, J_{bd} = 8 Hz,

c, quadruplet, 2H, 3,83 ppm,

d, triplet, 1H, 4,41 ppm,

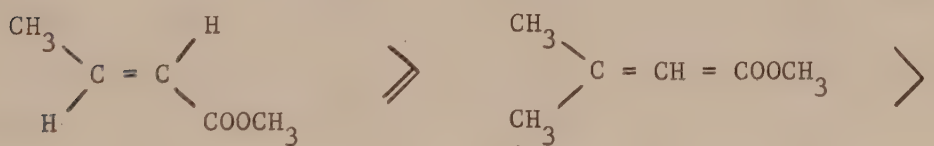
e, massif, 10H, 6,90 ppm.

VIII.- DISCUSSION GENERALE.

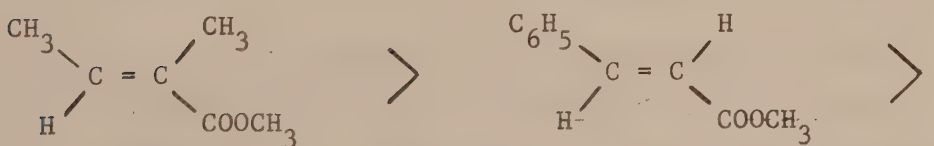
Les résultats que nous venons de décrire indiquent, tout d'abord, que le groupement ester carboxylique a une influence non négligeable sur la spécificité de la réaction suivant que l'on s'adresse au cobalt ou au rhodium. D'autre part, pour un même métal, la spécificité est liée à la structure de la molécule.

- Cas du dicobaltcarbonyle :

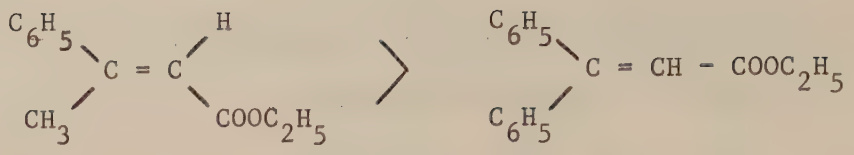
La spécificité suit l'ordre décroissant :



(94,7) (94,0)



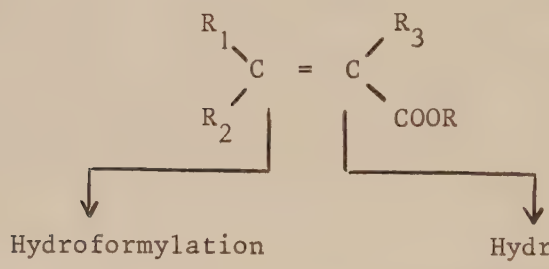
(49,5) (33,4)



(17,8) (0)

Nous ne disposons pas d'un nombre suffisant d'exemples pour dégager une règle permettant de prévoir la spécificité en fonction de la structure. Dans le cas des esters aliphatiques, la spécificité ne semble bonne que lorsque le carbone α n'est pas substitué. Dans le cas des esters aromatiques, la spécificité est toujours faible et les trois exemples donnés suffisent pour dégager une règle simple.

Tableau résumant l'orientation de la réaction

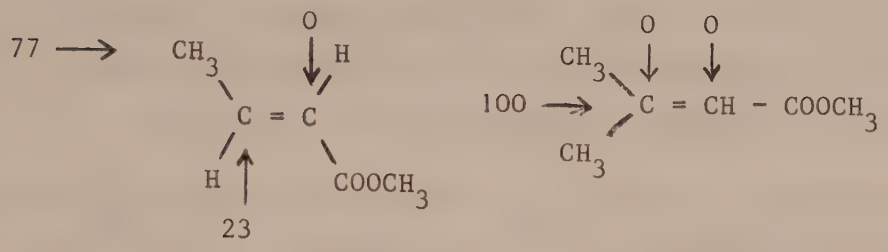


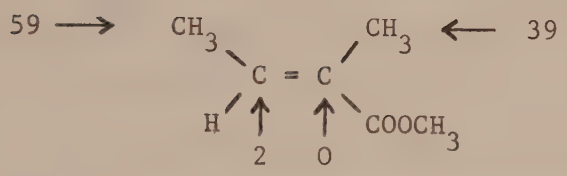
R_1	R_2	R_3
CH_3	H	H
CH_3	CH_3	H
CH_3	H	CH_3
C_6H_5	H	H

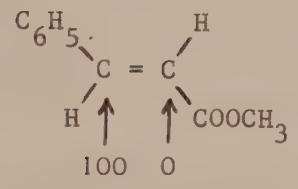
R_1	R_2	R_3
C_6H_5	CH_3	H
C_6H_5	C_6H_5	H

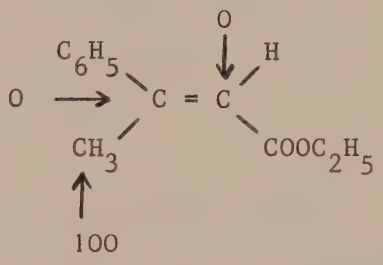
Sur le schéma ci-après, on a représenté par des flèches les différentes positions des groupements CHO introduits ; les chiffres indiqués représentent les pourcentages en aldéhydes (pour 100% d'aldéhydes), ce qui permet d'avoir une idée relativement précise

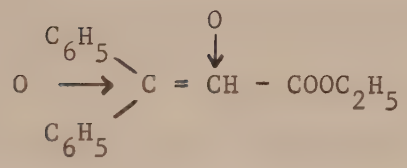
de la sélectivité de la réaction :







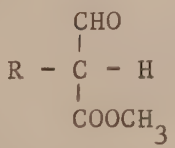


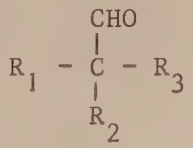


On constate que dans tous les cas, l'addition du groupement -CHO est telle que l'aldéhyde obtenu est le moins ramifié possible.

Lorsqu'il y a deux possibilités, c'est l'aldéhyde à chaîne linéaire la plus longue qui se forme (cas du tiglate de méthyle).

Enfin, on peut noter que dans aucun des exemples étudiés, on constate la formation d'aldéhydes possédant la structure suivante :





(Avec R, R_1, R_2 et $R_3 \neq H$).

Nous avons postulé, dans les paragraphes précédents, que les différences de spécificité et de sélectivité pouvaient être expliquées, dans le cas des cobaltcarbonyles, par l'évolution des complexes intermédiaires (alkyl et acylcobaltcarbonyles), cette évolution dépendant évidemment de leur stabilité.

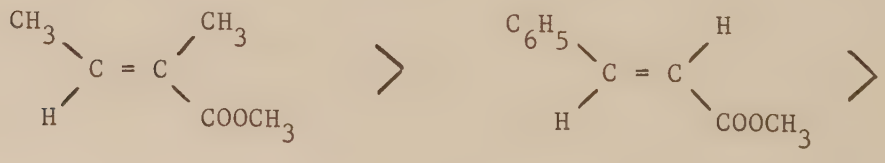
Il est connu, en effet, que les alkyl et acylcobaltcarbonyles primaires, $R-CH_2-Co(CO)_{3ou4}$ et $R-CH_2-COCo(CO)_{3ou4}$, sont plus stables que leurs isomères secondaires. TAKEGAMI (64, 134, 135) a pu démontrer que les acylcobaltcarbonyles secondaires s'isomérisent rapidement, ce qui est en accord avec l'hypothèse de HECK (11), suivant laquelle il y aurait un équilibre entre alkyl et acylcobaltcarbonyles :

$$R - \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}} - Co(CO)_4 \rightleftharpoons R - \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}} - COCo(CO)_3 .$$

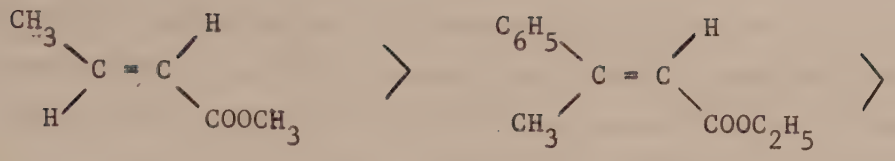
Ainsi, suivant les conditions expérimentales et la structure des substrats mis en jeu, on aurait une évolution différente des complexes intermédiaires. Dans le cas où les alkylcobaltcarbonyles sont suffisamment stables, il y aurait isomérisation et formation de l'aldéhyde le moins ramifié (cas du crotonate et du diméthyl-3,3 acrylate de méthyle). Dans le cas contraire ils seraient partiellement ou totalement hydrogénolysés.

- Cas du rhodium :

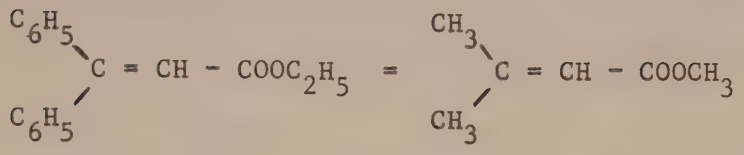
On a un ordre différent en ce qui concerne la spécificité de la réaction :



(95,0) (75,3)



(68,6) (12,7)



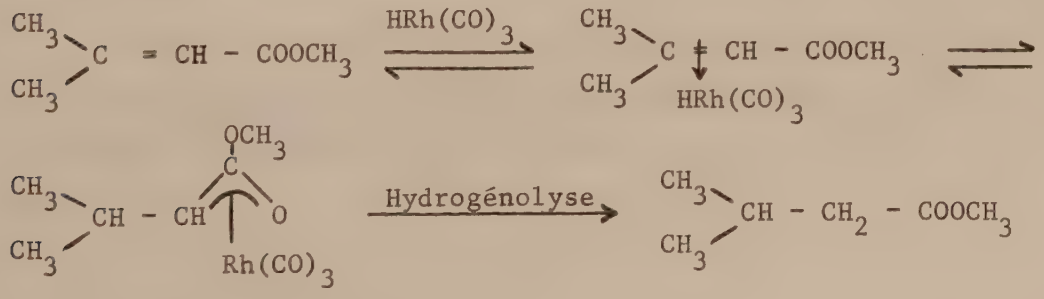
(0) (0)

D'après les exemples que nous avons étudiés, on constate que la spécificité pour les esters aliphatiques, n'est pas affectée par les substituants en α, mais l'est par les substituants en β.

On peut rapprocher le résultat obtenu avec le diméthyl-3,3 acrylate de méthyle, de ceux obtenus avec les aldéhydes et cétones α,β -insaturés, qui, dans les conditions de l'hydroformylation, conduisent uniquement à l'hydrogénation du substrat.

Cette réactivité particulière des aldéhydes et cétones α,β -éthyléniques a été signalée, aussi bien avec le cobalt (23, 128) qu'avec le rhodium (136).

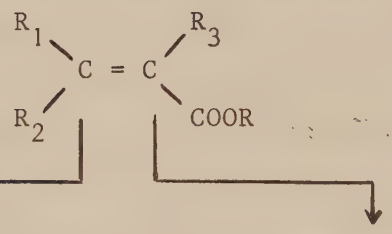
En invoquant le mécanisme proposé par GOETZ et ORCHIN (128), on pourrait tenter d'expliquer l'effet déstabilisant du groupement ester, par la formation intermédiaire d'un complexe π-oxapropényle :



La formation de ce complexe π-oxapropényle, serait liée à la structure de la double liaison. Cela expliquerait que l'on observe des différences entre le crotonate, le diméthyl-3,3 acrylate et le tiglate de méthyle.

Dans le cas des esters aromatiques la disubstitution du carbone β semble être le principal facteur responsable de la baisse de spécificité.

Tableau résumant l'orientation de la réaction



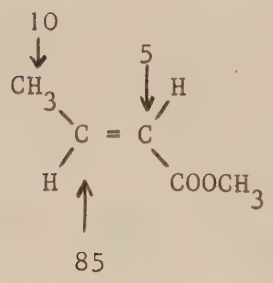
Hydroformylation

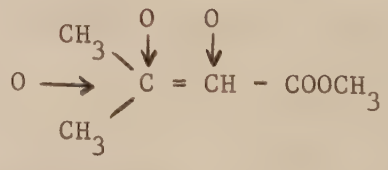
R_1	R_2	R_3
CH_3	H	CH_3
C_6H_5	H	H
CH_3	H	H

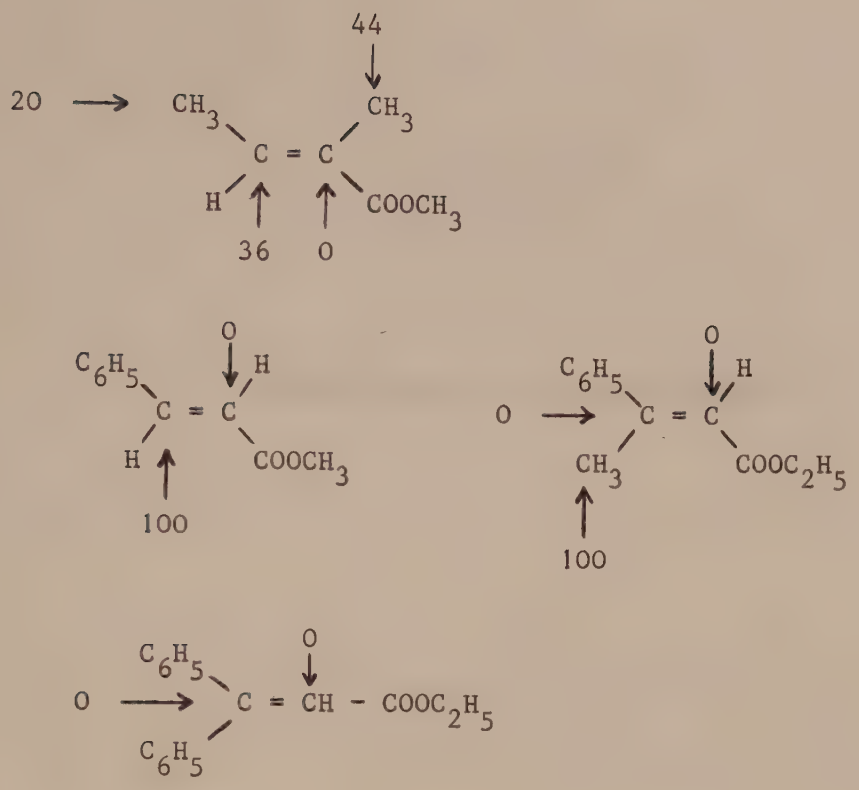
Hydrogénation

R_1	R_2	R_3
CH_3	CH_3	H
C_6H_5	C_6H_5	H
C_6H_5	CH_3	H

Avec le rhodium la répartition des fonctions carbonyles est la suivante (pour 100% d'aldéhydes) :







On constate tout d'abord que, comme avec $Co_2(CO)_8$, il n'y a pas formation d'aldéhydes portés par un carbone tertiaire.

Seul le crotonate conduit à la formation d'aldéhyde à structure malonique, à condition d'opérer en présence de triphénylphosphine. D'après les exemples décrits ci-dessus, on voit qu'avec le rhodium, l'addition du groupement formyle se fait en majorité sur la double liaison de départ.

Contrairement aux cobaltcarbonyles, les rhodiumcarbonyles ne sont pas favorables à une orientation de l'hydroformylation vers la formation d'aldéhydes normaux.

Celle-ci ne se produit, que lorsque des facteurs stériques ou électroniques particuliers interviennent (tiglate de méthyle et β-méthyl cinnamate d'éthyle), qui interdisent toute autre possibilité.

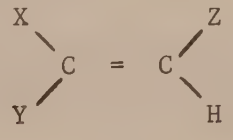
CHAPITRE II

HYDROFORMYLATION D'ALKENYLBENZENES

Nous venons de voir que l'influence du groupement ester carboxylique, sur l'orientation de la réaction d'hydroformylation, est loin d'être négligeable. Par ailleurs, le comportement des esters aromatiques a permis d'entrevoir que le groupement phényle pouvait exercer une influence très notable mais totalement différente, suivant que le précurseur catalytique est le cobalt ou le rhodium.

Afin de préciser le rôle du groupement phényle seul, au voisinage immédiat d'une liaison éthylénique, nous avons étudié une série d'oléfines du type alkénylbenzènes, dans des conditions analogues à celles utilisées jusqu'à présent.

Les molécules que nous avons étudiées possèdent, à quelques rares exceptions près, une structure semblable à celle des esters α,β -éthyléniques décrits précédemment, que nous pouvons schématiser ainsi :



(avec X, Y, Z = H, CH_3 ou C_6H_5).

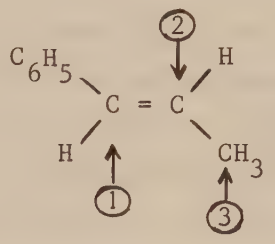
Comme pour l'étude de l'hydroformylation des esters α,β -éthyléniques, les produits réactionnels ont été identifiés par leurs spectres de RMN, ou par CPG par comparaison avec des échantillons authentiques.

I.- ETUDE DE L'HYDROFORMYLATION DU COUPLE TRANS-PROPENYLBENZENE-ALLYLBENZENE.

A.- Hydroformylation du trans-propénylbenzène.

Nous avons commencé notre étude par cet alkénylbenzène, car sa structure permet la comparaison avec le crotonate de méthyle, l'effet du groupement phényle pouvant être rapproché de celui du groupement carbométhoxyle.

Avec cette oléfine, les quatre produits suivants sont susceptibles de se former au cours de la réaction :



① ⟶ $C_6H_5 - CH(CH_2-CH_3) - CHO$

Phényl-2 butanal

② ⟶ $C_6H_5 - CH_2 - CH(CH_3) - CHO$

Méthyl-2 phényl-3 propanal

③ ⟶ $C_6H_5 - (CH_2)_3 - CHO$

Phényl-4 butanal

Le propylbenzène, $C_6H_5-(CH_2)_2-CH_3$, peut, en outre, résulter de l'hydrogénation de la double liaison.

1/ Préparation du trans-propénylbenzène.

Le trans-propénylbenzène a été préparé par isomérisation de l'allylbenzène à 190°C, sous pression de CO en présence de $Co_2(CO)_8$. Rendement : 60-70%.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Les trois aldéhydes attendus ainsi que le propylbenzène se forment au cours de l'hydroformylation.

a/ Hydroformylation en présence de $Co_2(CO)_8$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau VIII. Ils permettent de dégager les points suivants :

A 140°C, la spécificité ainsi que la sélectivité sont très faibles, puisque le taux de propylbenzène est supérieur à 80% et que le phényl-2 butanal et le phényl-4 butanal se forment dans des proportions à peu près égales.

Lorsque l'on diminue la température, on note que la spécificité s'améliore et qu'augmente la proportion de phényl-2 butanal. Par ailleurs, quelle que soit la température, le taux de méthyl-2 phényl-3 propanal reste pratiquement constant.

b/ Hydroformylation par Rh/alumine.

Dans ce cas, la température n'a pratiquement aucune influence sur la spécificité qui est toujours excellente.

En ce qui concerne la sélectivité, on constate qu'elle est liée, à la fois à la température et à la nature des coordinats.

Comme pour la catalyse par $Co_2(CO)_8$, on note que le noyau aromatique a une influence déterminante sur l'orientation de l'addition sur le carbone en α du cycle.

3/ Discussion.

Les taux d'hydrogénation importants, obtenus lors des essais effectués avec $Co_2(CO)_8$, peuvent être interprétés en termes de

TABLEAU VIII

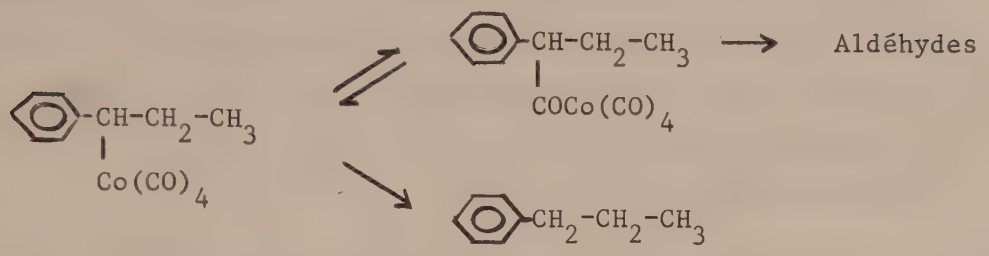
HYDROFORMYLATION DU TRANS-PROPENYLBENZENE PAR $Co_2(CO)_8$ ET Rh/ALUMINE

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine

Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine - Ph_3P 2.10^{-2} mole/mole oléfine

Température (°C)	Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes		
					$C_6H_5-CH(CH_2-CH_3)-CHO$	$C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-CHO$	$C_6H_5-(CH_2)_3-CHO$
140	$Co_2(CO)_8$	60	100	17,2	6,7	2,4	8,1
110		480	83,8	52,0	30,0	2,0	11,6
140	Rh/alumine	65	98,5	85,8	42,3	34,3	9,2
90	Rh/alumine	150	100	94,3	67,9	24,5	1,9
90	$Rh-Ph_3P$	70	94,5	92,2	80,3	11,9	0

stabilité des alkylcobaltcarbonyles intermédiaires :



La stabilité thermodynamique serait particulièrement faible pour les alkylcobaltcarbonyles substitués en α par un noyau aromatique, il y aurait alors, en majorité, hydrogénolyse.

Cette hypothèse semble vérifiée par les essais à 140 et 110°C. En effet, le fait de diminuer la température de 30°C, fait augmenter le taux d'hydroformylation et le phényl-2 butanal devient alors prédominant.

Ainsi, il y aurait compétition entre l'hydrogénolyse et l'insertion de CO, le noyau aromatique orientant l'addition de la partie métallique du complexe sur le carbone en α du cycle.

Cette orientation se retrouve également avec le rhodium, mais dans ce cas là, la présence du noyau aromatique n'a pas le même effet sur la stabilité des complexes intermédiaires.

Le fait que la modification du catalyseur, par l'addition de Ph_3P, favorise la formation de phényl-2 butanal, paraît plus explicable par un effet dû au cycle aromatique plutôt que par un effet stérique. En effet, il a été avancé dans le cas de l'hydroformylation d' α -oléfines aliphatiques par des catalyseurs modifiés par les phosphines, que l'orientation de l'addition sur le carbone ω, provenait de l'encombrement plus important du catalyseur modifié (137). Les résultats que nous avons obtenus avec le trans-propénylbenzène, semblent démontrer que cette hypothèse n'est pas exacte.

En conclusion, ces essais nous conduisent à admettre que la présence du cycle aromatique oriente l'addition de l'hydrure de métal carbonyle et que, suivant la nature du métal, une compétition intervient entre l'hydrogénolyse et l'insertion de CO. Cet effet d'orientation peut être mis à profit pour la synthèse en une étape du phényl-2 butanal, avec un rendement élevé.

Le fait que l'on trouve l'aldéhyde normal avec $Co_2(CO)_8$, aussi bien à 100° qu'à 140°C, implique une déconjugaison du système éthylénique. Nous avons jugé qu'il serait intéressant de compléter cette étude par celle du comportement de l'allylbenzène, $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$, dans les mêmes conditions.

4/ Caractérisation des produits de la réaction.

- Propylbenzène,

$$\underset{d}{C_6H_5} - \underset{c}{CH_2} - \underset{b}{CH_2} - \underset{a}{CH_3}$$

RMN :

a, triplet, 3H, 0,94 ppm, J_{ab} = 7 Hz,

b, massif, 2H, 1,65 ppm,

c, triplet, 2H, 2,58 ppm, J_{cb} = 7,7 Hz,

d, massif, 5H, 7,12 ppm.

- Phényl-4 butanal,

$$\underset{d}{C_6H_5} - \underset{a}{CH_2} - \underset{b}{CH_2} - \underset{c}{CH_2} - \underset{e}{CHO}$$

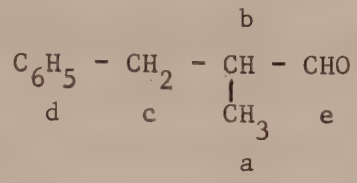
RMN :

a, b, c, massif, 6H, 2,18 ppm,

d, massif, 5H, 7,15 ppm,

e, triplet, 1H, 9,61 ppm, J_{ec} = 1,2 Hz.

- Méthyl-2 phényl-3 propanal,



RMN :

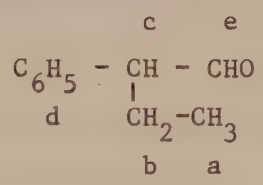
a, doublet, 3H, 1,01 ppm, J_{ab} = 6,5 Hz,

b, c, massif, 3H, 2,76 ppm,

d, massif, 5H, 7,17 ppm,

e, doublet, 1H, 9,59 ppm, J_{eb} = 1 Hz.

- Phényl-2 butanal,



RMN :

a, triplet, 3H, 0,87 ppm, J_{ab} = 7 Hz,

b, massif, 2H, 1,89 ppm,

c, triplet dédoublé, 1H, 3,32 ppm, J_{cb} = 6,7 Hz, J_{ce} = 1,8 Hz,

d, massif, 5H, 7,23 ppm,

e, doublet, 1H, 9,58 ppm.

B.- Hydroformylation de l'allylbenzène.

On peut expliquer la formation de phényl-4 butanal, à partir du trans-propénylbenzène, par une réaction d'isomérisation anormale dont l'origine reste à préciser :

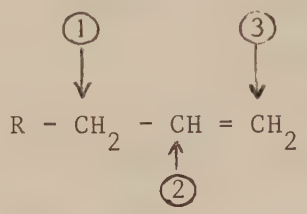
$$C_6H_5 - CH = CH - CH_3 \rightleftharpoons C_6H_5 - CH_2 - CH = CH_2.$$

De façon à préciser le caractère "α-oléfine" de l'allylbenzène, nous l'avons comparé, toutes conditions égales par ailleurs :

- à une oléfine vraie, l'hexène-1, $CH_3-(CH_2)_2-CH_2-CH=CH_2$,

- à l'allylcyclohexane, $C_6H_{11}-CH_2-CH=CH_2$, de façon à éliminer l'effet électronique du noyau aromatique, puisque l'encombrement reste du même ordre.

L'hydroformylation de ces oléfines devrait conduire aux aldéhydes et aux carbures saturés suivants :



① ⟶ $R - CH(CH_2-CH_3) - CHO$

② ⟶ $R - CH_2 - CH(CH_3) - CHO$

③ ⟶ $R - (CH_2)_3 - CHO$

$R - (CH_2)_2 - CH_3$.

($R = n\text{-}C_3H_7$, C_6H_{11}, C_6H_5).

Dans le cas où $R = C_6H_5$, les produits attendus sont évidemment les mêmes que ceux provenant de l'hydroformylation du trans-propénylbenzène.

1/ Préparation.

Les trois oléfines sont des produits du commerce qui ont été redistillés.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Les trois aldéhydes et le carbure mentionnés ci-dessus, se forment au cours de la réaction.

a/ Hydroformylation par $Co_2(CO)_8$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau IX. On remarque que la spécificité de la réaction n'est bonne qu'avec l'hexène-1 et l'allylcyclohexane, elle est médiocre avec l'allylbenzène, surtout à 140°C. Les résultats obtenus avec l'hexène-1, sont en parfait accord avec ceux de la littérature (138). Pour l'allylbenzène, l'allylcyclohexane et le trans-propénylbenzène, nous n'avons pas de point de comparaison.

Il a été signalé que l'hydroformylation par $Co_2(CO)_8$ de systèmes conjugués, tels que le styrène et l' α-méthylstyrène, conduit à des taux d'hydrogénation élevés, mais aucune explication ni aucune étude approfondie ne sont venues préciser ces observations (23, 139, 140).

En ce qui concerne la distribution des aldéhydes, on constate une légère différence à 140°C, entre l'allylbenzène et les deux autres α-oléfines. Avec l'hexène-1, et surtout avec l'allylcyclohexane, l'addition est nettement orientée vers la position terminale, ce qui est moins prononcé dans le cas de l'allylbenzène.

Le fait de passer de 140 à 110°C, affecte notablement la distribution des aldéhydes dans le cas de l'allylbenzène, alors qu'elle reste pratiquement inchangée dans le cas de l'hexène-1. Le taux de méthyl-2 phényl-3 propanal reste constant de 140 à 110°C, alors que celui de phényl-2 butanal augmente, ce qui est surprenant, à priori, puisque les phénomènes d'isomérisation sont, en principe, réduits à basse température.

b/ Hydroformylation en présence de Rh/alumine.

Les résultats des essais sont reportés dans le Tableau X.

Nous avons effectué nos essais à trois températures différentes : 140, 90 et 50°C.

Quelles que soient la température et l'oléfine utilisées, la spécificité est toujours excellente.

TABLEAU IX

HYDROFORMYLATION COMPAREE DE L'ALLYLBENZENE EN PRESENCE DE $Co_2(CO)_8$

Pression 160 bars - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole d'oléfine

Oléfine	Temp. (°C)	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes		
					$R-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CHO$ *	$R-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CHO$ *	$R-(CH_2)_3CHO$ *
$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$	140	80	100	53,9	6,9	9,5	37,5
$C_6H_5-CH=CH-CH_3$ (trans)		60	100	17,2	6,7	2,4	8,1
$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH_2$		50	95,6	96,5	6,8	21,4	63,9
$C_6H_{11}-CH_2-CH=CH_2$		155	100	98,2	1,5	18,5	78,2
$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$	110	240	98,1	78,3	13,6	9,7	53,6
$C_6H_5-CH=CH-CH_3$ (trans)		480	83,8	52,0	30,0	2,0	11,6
$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH_2$		240	96,0	96,5	5,6	18,9	68,1

* R = C_6H_5, C_6H_{11}, n-C_3H_7, suivant que l'oléfine de départ est l'allylbenzène, l'allylcyclohexane ou l'hexène-1.

TABLEAU X

HYDROFORMYLATION COMPAREE DE L'ALLYLBENZENE PAR LE RHODIUM

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Oléfine	Temp. (°C)	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes		
					$R-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CHO$ *	$R-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CHO$ *	$R-(CH_2)_3-CHO$ *
$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$	140	60	94,1	100	13,7	40,1	40,3
$C_6H_5-CH=CH-CH_3$ (trans)		65	87,1	98,5	42,3	34,3	9,2
$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH_2$		30	99,0	100	13,2	40,1	45,7
$C_6H_{11}-CH_2-CH=CH_2$		60	98,2	97,3	4,4	39,0	52,3
$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$	90	120	99,0	97,4	13,2	36,3	46,9
$C_6H_5-CH=CH-CH_3$ (trans)		150	95,3	100	68,6	24,8	1,9
$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH_2$		50	99,6	96,1	10,8	36,9	48,1
$C_6H_{11}-CH_2-CH=CH_2$		105	95,5	98,2	3,5	42,4	47,9
$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$	50	300	100	100	0	52,5	47,5
$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH_2$		360	54,8	98,2	0	23,4	30,4
$C_6H_{11}-CH_2-CH=CH_2$		540	78,6	98,3	0	35,7	41,6

* R = C_6H_5, n-C_3H_7, C_6H_{11}, suivant que l'oléfine de départ est l'allylbenzène (ou le trans-propénylbenzène), l'hexène-1 ou l'allylcyclohexane .

La sélectivité est par contre médiocre et aucun isomère n'est vraiment privilégié.

Ceci, dans son ensemble, est conforme aux données de la littérature pour des oléfines analogues (112). Toutefois, les résultats trouvés pour l'allylbenzène sont assez inattendus.

A 140°C, on constate, en effet, qu'il réagit presque intégralement sous sa forme initiale alors que l'on pourrait s'attendre, à cette température, à une isomérisation importante : $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow C_6H_5-CH=CH-CH_3$.

Cela peut s'interpréter par le fait que la vitesse d'hydroformylation est supérieure à la vitesse d'isomérisation. Dans le cas contraire on devrait avoir, en effet, des résultats différents de ceux obtenus avec le trans-propénylbenzène.

Il est connu que les rhodiumcarbonyles préformés sont très réactifs, même à basse température (106, 107). Les résultats des hydroformylations, effectuées à 90 et 50°C, indiquent qu'il en est de même dans certains cas, lorsqu'ils sont formés in situ à partir du métal. On constate, cependant, que l'allylbenzène est beaucoup plus réactif que l'hexène-1 et l'allylcyclohexane.

A 90°C, on observe très peu de différences avec les essais à 140°C, en ce qui concerne la distribution des aldéhydes obtenus à partir des trois α-oléfines étudiées.

A 50°C, l'isomérisation ne se produit plus et l'aldéhyde normal est légèrement plus abondant que l'aldéhyde branché, pour l'allylcyclohexane et l'hexène-1. Par contre, pour l'allylbenzène on observe le contraire : l'aldéhyde branché, le méthyl-2 phényl-3 propanal, est plus abondant que l'aldéhyde normal. Cela implique que la répartition des aldéhydes n'est pas insensible à la nature du reste R. Avec l'allylbenzène, le groupement phényle aurait un effet non négligeable sur l'orientation de l'hydroformylation.

3/ Influence de coordinats du groupe Va sur l'hydroformylation de l'allylbenzène par le rhodium.

Les métaux carbonyles, modifiés par des coordinats tels que des dérivés organiques des éléments trivalents du groupe Va, changent la sélectivité de la réaction d'hydroformylation.

Compte-tenu de la réactivité particulière de l'allylbenzène, nous avons recherché quel était l'effet de tels coordinats sur la sélectivité.

Pour ces essais, nous n'avons utilisé que le rhodium, car on sait que les phosphines modifient peu son activité, alors qu'elles changent considérablement celle des cobaltcarbonyles.

Dans un premier temps, nous avons comparé l'action de la triphénylphosphine avec les trois oléfines précédentes : l'allylbenzène, l'hexène-1 et l'allylcyclohexane.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XI.

Ils permettent de constater qu'avec les α-oléfines, telles que l'hexène-1 et l'allylcyclohexane, il y a augmentation très nette de la sélectivité en ce qui concerne l'isomère normal, $R-(CH_2)_3-CHO$, ($R = n-C_3H_7$ et C_6H_{11}).

Avec l'allylbenzène on note, par contre, que la sélectivité n'est pratiquement pas modifiée par l'addition de Ph_3P.

Cette observation vient renforcer celle que l'on a faite lors des essais à 50°C avec le rhodium seul, et montre que l'allylbenzène ne se comporte pas comme une α-oléfine normale.

Le noyau aromatique n'interviendrait donc pas par effet mésomère, qui aurait tendance à augmenter l'isomérisation et conduirait alors à une répartition des aldéhydes proche de celle obtenue avec le propénylbenzène. L'influence du cycle aromatique se traduirait plutôt par un effet inductif qui, avec le rhodium, favoriserait l'attaque sur le carbone β .

TABLEAU XI

INFLUENCE DE L'ADDITION DE Ph_3P, SUR LA SELECTIVITE DE L'HYDROFORMYLATION

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine - Ph_3P 2.10^{-2} mole/mole oléfine

Oléfine	Température (°C)	Coordinat (Ph_3P)	Durée (mn)	Taux de Conversion	Distribution des aldéhydes		
					$R-\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$ *	$R-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$ *	$R(CH_2)_3CHO$ *
Allylbenzène	90	sans	120	97,4	13,2	36,3	46,9
"		Ph_3P	65	85,2	2,6	34,0	48,0
Allylbenzène	110	sans	110	100	17,2	40,7	38,8
"		Ph_3P	180	99,2	12,7	38,0	47,0
Hexène-1		sans	60	96,4	12,0	35,3	48,3
"		Ph_3P	90	97,9	3,8	29,7	64,0
Allylcyclohexane		sans	105	98,2	3,5	42,4	47,9
"		Ph_3P	150	99,6	0,8	30,7	67,0

* R = C_6H_5, n-C_3H_7, C_6H_{11}, suivant que l'oléfine de départ est l'allylbenzène, l'hexène-1 ou l'allylcyclohexane.

Le fait que Ph_3P ne modifie presque pas la sélectivité de l'hydroformylation de l'allylbenzène avec le rhodium, nous a conduit à essayer de rechercher quelle pouvait être l'influence d'autres coordinats.

Il est connu que suivant la nature du coordinat, il est possible de modifier la sélectivité de l'hydroformylation dans des proportions variables (109, 110, 112). Avec le cobalt, par exemple, la sélectivité augmente avec la basicité des ligandes (114).

Nous avons fait quelques essais avec des dérivés triphénylés de N, P, As, Sb et Bi, et avec le phosphite de phényle $(PhO)_3P$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XII.

On peut constater que Ph_3P, Ph_3N et $(PhO)_3P$ n'apportent pratiquement pas de modification par rapport aux essais effectués avec Rh seul. Par contre, la sélectivité s'améliore en présence de Ph_3As et de Ph_3Sb. Avec ces deux coordinats, on note également qu'il n'y a pas formation de phényl-2 butanal, ce qui implique un blocage de la réaction d'isomérisation.

Enfin, Ph_3Bi provoque un ralentissement considérable de la réaction.

A priori, il semblerait que l'effet des coordinats sur la sélectivité aille dans le même sens que la taille des éléments et en sens inverse de leur basicité.

Les coordinats utilisés modifient donc la distribution des isomères dans le sens attendu, mais l'intensité du phénomène reste limitée, à cause de la réactivité particulière de l'allylbenzène.

TABLEAU XII

INFLUENCE DE LA NATURE DE QUELQUES COORDINATS SUR LA SELECTIVITE DE LA REACTION D'HYDROFORMYLATION DE L'ALLYLBENZENE PAR LE RHODIUM

Température 110°C – Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$)

Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine – Coordinat 2.10^{-2} mole/mole oléfine

Nature du coordinat	Durée (mn)	Taux de Conversion	Distribution des aldéhydes		
			$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CHO$	$C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CHO$	$C_6H_5-(CH_2)_3-CHO$
Sans	120	100	17,2	40,7	38,8
$(PhO)_3P$	75	97,1	13,9	37,0	44,9
Ph_3N	150	100	15,5	38,2	44,9
Ph_3P	180	99,2	12,7	38,0	47,0
Ph_3As	270	86,7	0,8	35,0	50,4
Ph_3Sb	210	80,9	0	31,2	49,2
Ph_3Bi	360	Pratiquement pas de réaction			

4/ Influence des conditions opératoires sur l'orientation de l'hydroformylation de l'allylbenzène: Etude de la réaction par la méthode des surfaces de réponses.

Le comportement particulier de l'allylbenzène nous a conduit à envisager d'étudier l'effet des facteurs expérimentaux qui pourraient être déterminants pour la sélectivité de la réaction. Pour cela, nous avons procédé à une étude statistique par la méthode des surfaces de réponses.

Cette méthode présente trois avantages majeurs :

- elle permet d'obtenir des informations exhaustives en un minimum d'essais,

- elle fournit des indications numériques : les effets sont chiffrés et non pas évalués qualitativement,

- elle prélude à l'optimisation.

Le but poursuivi ici est d'évaluer quantitativement l'effet des principales variables sur la sélectivité de la réaction, afin d'orienter la réaction vers la formation préférentielle d'un des aldéhydes.

Nous avons utilisé pour ces essais Rh/alumine, car les complexes du rhodium sont très spécifiques et leur réactivité est très grande dans un large éventail de conditions opératoires.

a/ Principe général de la méthode (141)

Le résultat d'une réaction chimique est régi par n facteurs ou variables dont tous les effets ne peuvent être connus qu'après avoir procédé à 2^n expériences.

Lorsque $n > 3$, il est nécessaire de réduire le nombre d'expériences, et un choix judicieux, tenant compte des seuls effets supposés significatifs, permet d'établir le plan d'expériences en fixant leur nombre à 2^{n-1}. Chaque facteur est étudié à deux niveaux (bas et haut) et par suite, chaque expérience, effectuée avec une combinaison des n variables à un niveau donné, fournit une

réponse. En procédant ainsi, les 2^{n-1} expériences conduisent à un volume de réponses à n dimensions, dans lequel le déroulement de la réaction est décrit numériquement avec précision (142).

Le traitement des données numériques par ordinateur, à l'aide de programmes en langage FORTRAN IV, peut se faire selon deux méthodes qui sont d'ailleurs complémentaires :

- L'étude de la variance qui indique le niveau de signification d'une variable en l'affectant d'un signe et d'une valeur numérique relative. Cette méthode permet également de préciser les interactions éventuelles entre variables.

- L'étude des surfaces de réponses qui a pour but de comparer le polynôme calculé à un modèle mathématique théorique (du premier ou du second degré). Cette méthode fournit des données numériques absolues directement exploitables pour l'étape suivante, l'optimisation des résultats.

b/ Procédés et résultats.

L'hydroformylation de l'allylbenzène est régie par les facteurs suivants : la température, la pression totale, les pressions partielles, le temps et la concentration en rhodium. Le temps peut être éliminé si on va jusqu'à achèvement de la réaction. D'autre part, pression totale et pressions partielles étant liées, il convient d'éliminer une des deux variables : à pressions partielles égales, on démontre aisément que la pression totale n'a pas d'influence dans de larges limites. Les variables se réduisent donc à :

Température : A

Pression partielle CO : B

Concentration en rhodium : C.

Le plan factoriel comporte $2^3 = 8$ expériences et s'établit ainsi :

A	B	C
+	+	+
+	+	-
+	-	-
-	-	-
-	+	-
-	+	+
+	-	+
-	-	+

Quatre expériences au centre sont, en outre, nécessaires pour déterminer la variance expérimentale (précision des mesures et des analyses chromatographiques). Les niveaux sont choisis en fonction des données préalables, des contraintes éventuelles et du degré de signification présumé. A partir du centre, nous avons fixé les pas suivants :

	A	B	C
Centre	90(°C)	70(bars)	0,1(g/100g)
Pas	30(°C)	35(bars)	0,06(g/100g).

Les résultats expérimentaux sont reportés dans le Tableau XIII.

Tous calculs faits(*), le modèle du premier degré n'est pas rejeté pour les réponses principales (aldéhydes isomères), et les équations numériques sont les suivantes :

(*) Nous remercions vivement Monsieur R. PHAN TAN LUU (Centre de Calcul de St. Jérôme, Université de Provence) qui a bien voulu effectuer ces calculs, et nous apporter son aide pour l'interprétation des résultats.

TABLEAU XIII

RESULTAT DES EXPERIENCES PLANIFIEES DE

L'HYDROFORMYLATION DE L'ALLYLBENZENE

Pression totale 140 bars

Temp. (°C)	P_{CO} (bars)	Rh (g/100g)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des Aldéhydes		
					α^*	β^*	γ^*
90	70	0,1	99,2	98,6	12,1	37,8	48,3
90	70	0,1	93,4	98,9	10,5	35,2	46,5
90	70	0,1	97,4	98,9	13,2	36,3	46,9
90	70	0,1	97,2	98,9	11,7	36,5	48,0
120 (+)	105 (+)	0,16 (+)	99,4	98,7	12,2	40,3	45,6
120 (+)	105 (+)	0,04 (-)	97,4	98,7	11,8	38,0	46,3
120 (+)	35 (-)	0,04 (-)	97,9	92,1	13,2	34,9	42,1
60 (-)	35 (-)	0,04 (-)	1,1	100	0	0,5	0,6
60 (-)	105 (+)	0,04 (-)	9,9	96,0	0	4,8	4,7
60 (-)	105 (+)	0,16 (+)	98,9	99,6	0,7	50,4	47,4
120 (+)	35 (-)	0,16 (+)	97,0	92,3	11,0	35,1	43,4
60 (-)	35 (-)	0,16 (+)	95,1	98,6	0,8	46,5	46,5

$^*\alpha$ = $C_6H_5 - \underset{\underset{CH_2 - CH_3}{|}}{CH} - CHO$

β = $C_6H_5 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CHO$

γ = $C_6H_5 - (CH_2)_3 - CHO$

$$\% \text{ mol. } (C_6H_5-(CH_2)_3-CHO) = 48,23 - 1,53\ X_1 + 0,40\ X_2 - 1,28\ X_3$$

$$\% \text{ mol. } (C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CHO) = 43,72 - 4,75\ X_1 + 2,17\ X_2 + 0,48\ X_3$$

$$\% \text{ mol. } (C_6H_5-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CHO) = 6,52 + 6,13\ X_1 + 0,09\ X_2 - 0,23\ X_3$$

Dans ces équations X_1, X_2 et X_3 correspondent respectivement aux variables A, B, C réduites et codées,

$$X = \frac{\text{valeur de la variable au niveau considéré - centre}}{\text{pas}} .$$

c/ Discussion.

En comparant les signes et les valeurs des coefficients affectant X_1, X_2, X_3, il apparaît nettement que les variables expérimentales n'ont pas la même influence sur la distribution des aldéhydes isomères : le facteur le plus significatif est la température, puis, vient la pression de CO et enfin, la concentration en rhodium qui est à la limite de la signification.

Lorsque la température diminue, l'isomère normal et le méthyl-2 phényl-3 propanal augmentent, ce dernier environ deux fois plus que l'autre, alors que le phényl-2 butanal diminue. Par contre, lorsque la pression partielle de CO croît, seul le méthyl-2 phényl-3 propanal augmente.

Ces résultats sont parfaitement cohérents avec une isomérisation : allylbenzène ⟶ propénylbenzène.

A basse température ou sous pression de CO élevée, l'isomérisation est négligeable et l'allylbenzène conduit principalement aux deux isomères les moins ramifiés avec une légère prédominance du méthyl-2 phényl-3 propanal due, certainement, à la présence du cycle aromatique. A température élevée et sous de faibles pressions de CO, l'isomérisation est très importante et l'allylbenzène est partiellement transformé en propénylbenzène qui conduit principalement à l'aldéhyde isomère α-phénylé.

Sur la base de ces résultats, nous avons tenté quelques essais d'optimisation, en vue d'améliorer le rendement en méthyl-2 phényl-3 propanal. Ces essais ne nous ont malheureusement pas permis d'obtenir des résultats meilleurs que ceux que nous avions déjà obtenus.

5/ Discussion Générale.

a/ Catalyse par $Co_2(CO)_8$.

On assiste, avec l'allylbenzène, au même genre de phénomène qu'avec le trans-propénylbenzène en ce qui concerne la spécificité de la réaction.

Comme pour le propénylbenzène, le taux d'hydrogénation est moins élevé à basse température qu'à haute température. Cette observation est en bon accord avec l'hypothèse suivant laquelle ce sont les alkylcobaltcarbonyles en α du cycle aromatique qui sont préférentiellement hydrogénolysés.

Alors qu'à 110°C, on devrait s'attendre à voir diminuer le taux de phényl-2 butanal (l'isomérisation allylbenzène $\longrightarrow$ propénylbenzène devant s'atténuer), on constate le phénomène inverse : le taux de cet aldéhyde passe de 6,9% à 140°C, à 13,6% à 110°C. On observe, d'autre part, que dans le même temps, le taux d'aldéhyde normal augmente dans des proportions moins importantes. Cela indique que la température affecte assez peu l'isomérisation au cours de l'hydroformylation (ce que nous avons déjà remarqué avec l'oléate de méthyle et l'hexène-1), mais qu'elle joue, par contre, un rôle important en ce qui concerne l'hydrogénolyse de l'alkylcobaltcarbonyle en α du cycle. Ces résultats tendent à confirmer ce que nous avons postulé à propos de la stabilité thermodynamique de ces alkylcobaltcarbonyles.

A basse température, la compétition entre hydrogénolyse et insertion de CO est moins prononcée et l'insertion de CO est légèrement favorisée.

De ces observations on peut essayer de dégager l'influence du groupement phényle, à la fois sur l'orientation de l'addition et sur la spécificité de la réaction. On sait qu'au cours de l'hydroformylation, il se produit une migration de la double liaison, par suite d'équilibres rapides entre complexes π et complexes σ (alkylcobaltcarbonyles).

La réaction évolue normalement vers la formation préférentielle d'aldéhydes normaux, aussi bien à partir d' α -oléfines que d'oléfines internes, pour lesquelles le taux d'aldéhyde normal est néanmoins plus faible.

Dans le cas où un effet électronique vient perturber ces équilibres, la réaction n'est plus sous seul contrôle cinétique, cela paraît être le cas pour l'allylbenzène et le comportement du propénylbenzène renforce cette hypothèse.

Avec l'allylbenzène et le propénylbenzène il y a compétition entre isomérisation et hydroformylation. L'hydroformylation étant alors à la fois sous contrôle cinétique et thermodynamique, le rôle du noyau est déterminant : à partir de l'allylbenzène, il oriente l'isomérisation vers la formation préférentielle de propénylbenzène plus stable et il influe sur la direction de l'addition. Le carbone en α du noyau apparaît comme un site privilégié de fixation du cobalt ; l'alkylcobaltcarbonyle qui en résulte a une réactivité qui est alors fonction de la température (Schéma 1).

Il est difficile d'expliquer l'approche orientée de l'hydrocobalttricarbonyle, qui semble fortement conditionnée par le noyau :

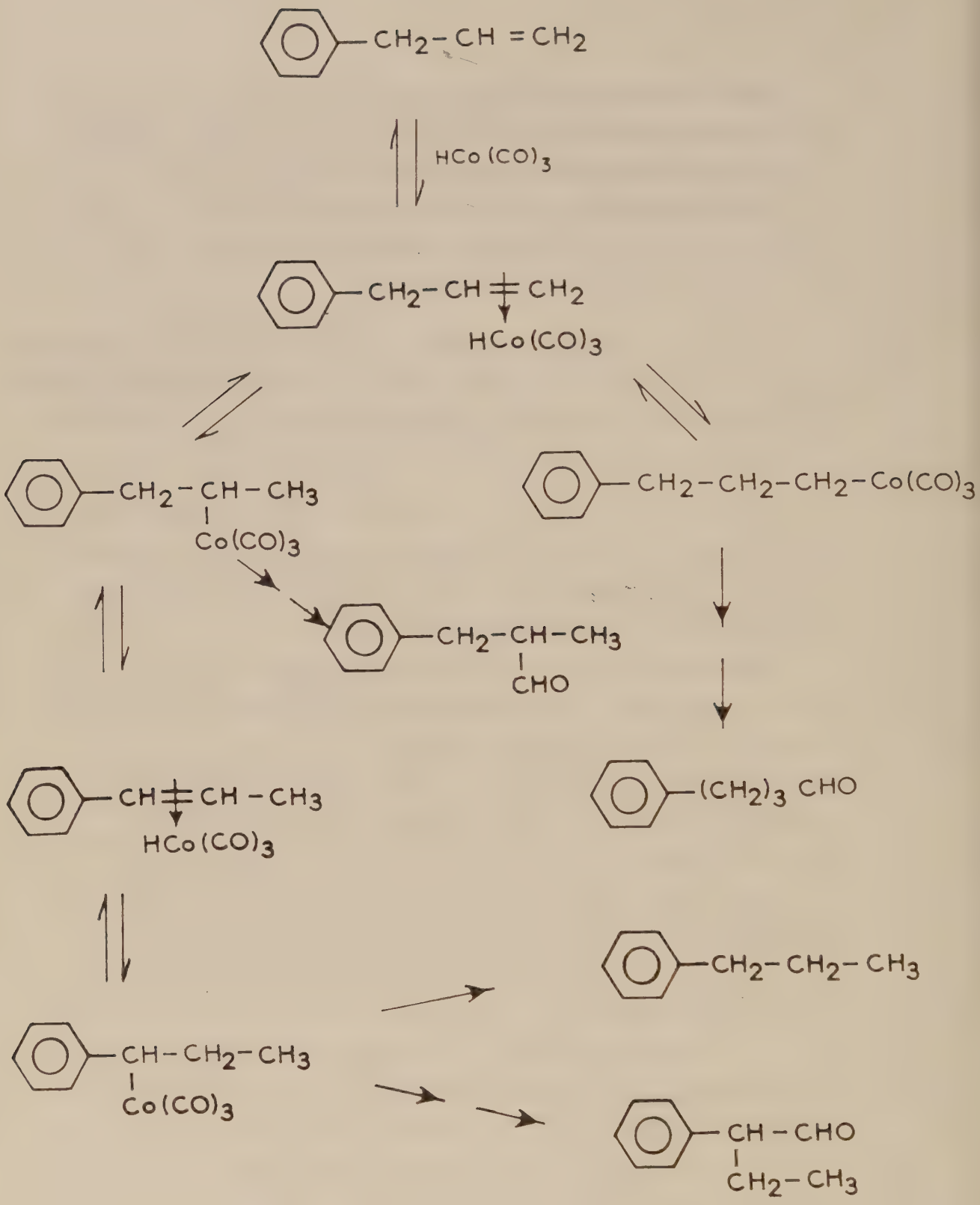
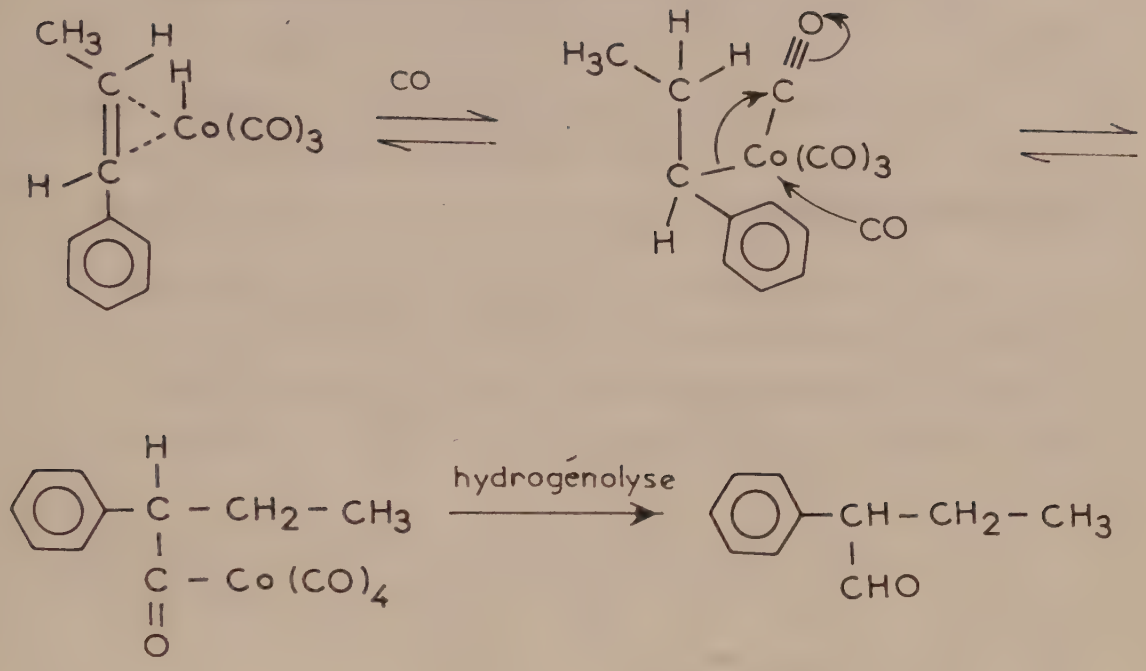

CH2-CH=CH2
HCo(CO)3
CH2-CH=CH2
HCo(CO)3
CH2-CH-CH3
Co(CO)3
CH2-CH2-CH2-Co(CO)3
CH2-CH-CH3
CHO
CH=CH-CH3
HCo(CO)3
(CH2)3 CHO
CH2-CH2-CH3
CH-CH2-CH3
Co(CO)3
CH-CHO
CH2-CH3

Schéma 1



Le seul effet inductif paraît peu déterminant. En effet, entre le groupement ester et le groupement phényle la différence d'effet inductif I-, n'est pas suffisante pour expliquer les différences constatées, par exemple entre le crotonate de méthyle et le propénylbenzène.

Il n'est pas impossible que le cycle aromatique joue le rôle de coordinat, son influence ne se ferait alors sentir qu'au niveau du carbone α .

b/ Catalyse par Rh/alumine.

La présence du cycle aromatique ne semble pas perturber la stabilité des complexes intermédiaires, comme nous avons pu le constater avec le propénylbenzène.

L'influence du noyau aromatique se traduit plutôt au niveau de la sélectivité de la réaction.

Dans certaines conditions l'allylbenzène se comporte comme une α -oléfine normale, dans d'autres, son comportement est légèrement différent.

Ainsi, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, la vitesse d'hydroformylation est de beaucoup supérieure à la vitesse d'isomérisation. Entre 90 et 140°C, la répartition des aldéhydes est pratiquement celle qu'on peut attendre d'une α -oléfine.

Par contre, à très basse température (50°C), la répartition n'est plus la même, ce qui laisse supposer que la différence est essentiellement due au cycle aromatique.

En présence de phosphines, également, on constate que l'on n'a pas les mêmes résultats avec l'allylbenzène qu'avec les α -oléfines non aromatiques.

L'effet du cycle peut être de deux sortes :

- soit il intervient par effet électronique sur la double liaison,

- soit il intervient au niveau du catalyseur ou des complexes intermédiaires.

Quoiqu'il en soit, les différences observées sont de très faible importance et ne permettent pas d'avancer des hypothèses très solides.

6/ Caractérisation des produits de la réaction.

a/ Produits provenant de l'allylbenzène : ce sont les mêmes que ceux qui proviennent du propénylbenzène (p. 180).

b/ Produits provenant de l'hexène-1 : caractérisés par CPG par comparaison avec des échantillons authentiques.

c/ Produits provenant de l'allylcyclohexane :

- Propylcyclohexane,

$$C_6H_{11} - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

identifié par CPG par comparaison avec un échantillon authentique.

- Cyclohexyl-4 butanal,

$$\underset{a}{C_6H_{11}} - \underset{b}{CH_2} - \underset{c}{CH_2} - \underset{d}{CH_2} - \underset{e}{CHO}$$

a, b, c, et d, massif, 17H, 0,8 à 2,5 ppm,
e, triplet, 1H, 9,68 ppm, J_{ed} = 1,6 Hz.

- Méthyl-2 cyclohexyl-3 propanal,

$$\underset{c}{C_6H_{11}} - \underset{b}{CH_2} - \underset{\underset{a}{CH_3}}{\overset{d}{CH}} - \underset{e}{CHO}$$

RMN :

a, doublet, 3H, 1,03 ppm, J_{ad} = 7 Hz,
b, c, massif, 13H, 0,8 à 2 ppm,
d, massif, 1H, 2,4 ppm,
e, doublet, 1H, 9,51 ppm, J_{ed} = 2,1 Hz.

- Cyclohexyl-2 butanal,

$$\underset{d}{C_6H_{11}} - \underset{\underset{b}{CH_2}-\underset{a}{CH_3}}{\overset{c}{CH}} - \overset{e}{CHO}$$

Les protons a, b, c, et d, donnent un seul massif difficile à interpréter, entre 0,7 et 2,1 ppm.

e, doublet, 1H, 9,56 ppm, J_{ec} = 2,5 Hz.

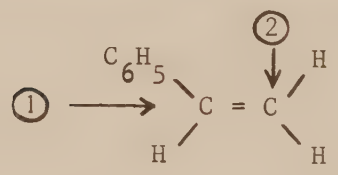
Remarque : les structures du cyclohexyl-2 butanal et du méthyl-2 cyclohexyl-3 propanal n'ont pu être précisées qu'après découplage, car les deux spectres ne présentent pas une différenciation très nette au niveau de la résonance des protons de CH_3.

Après irradiation du proton en α de CHO, du méthyl-2 cyclohexyl-3 propanal, le doublet de CH_3 devient un singulet, ce qui confirme la structure. Il faut noter, d'autre part, qu'en CPG ces deux aldéhydes n'ont pas les V_R attendus. Le cyclohexyl-2 butanal a un V_R supérieur à celui du méthyl-2 cyclohexyl-3 propanal plus ramifié, ce qui est inhabituel sur phase polaire. Lorsque R est différent de C_6H_{11}-, on trouve toujours des V_R croissants dans l'ordre :

$$R - \underset{\displaystyle CH_2 - CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CHO \quad < \quad R - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CHO \quad < \quad R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CHO .$$

II.- HYDROFORMYLATION DU STYRENE.

On peut attendre la formation de deux aldéhydes :



① ⟶ $C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CHO$

Phényl-2 propanal (hydratropaldéhyde)

② ⟶ $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CHO$

Phényl-3 propanal

L'hydrogénation de la double liaison conduira à l'éthylbenzène, $C_6H_5-CH_2-CH_3$.

1/ Préparation du styrène.

Produit du commerce purifié par distillation.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

On obtient par hydroformylation les deux aldéhydes attendus ainsi que l'éthylbenzène. Les valeurs du Tableau XIV, indiquent qu'avec $Co_2(CO)_8$ la spécificité n'est pas très bonne puisqu'elle ne dépasse pas 66%.

En ce qui concerne la distribution des aldéhydes, on constate la légère prédominance de l'hydratropaldéhyde.

Cette distribution des aldéhydes confirme l'effet du noyau aromatique sur l'orientation de l'addition.

Avec Rh/alumine, la spécificité de la réaction d'hydroformylation est excellente, puisqu'elle atteint 98%.

Pour ce qui est de la sélectivité, on constate qu'elle est fortement orientée vers la formation de l'hydratropaldéhyde, surtout en présence de triphénylphosphine.

On peut certainement l'augmenter encore, en travaillant à température plus basse, ce qui est envisageable compte-tenu des vitesses de réaction particulièrement élevées avec le styrène. Cela constituerait une méthode de synthèse de cet aldéhyde, particulièrement simple et élégante.

3/ Discussion.

En présence de $Co_2(CO)_8$ on voit, comme lors des essais avec l'allylbenzène et le propénylbenzène, que le noyau aromatique influe sur la spécificité et la sélectivité de l'hydroformylation.

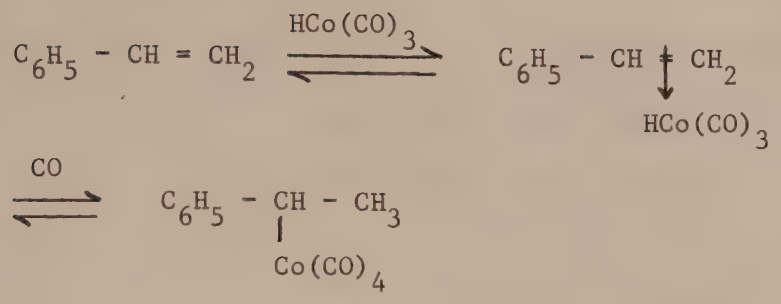
Le noyau oriente la réaction vers la formation préférentielle de complexes σ (alkylcobaltcarbonyles), sur le carbone en α du noyau :

TABLEAU XIV

HYDROFORMYLATION DU STYRENE

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Température (°C)	Durée (mn)	Ph_3P (mole/mole oléfine)	Spécificité	Taux de Conversion	Distribution des aldéhydes	
						$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO$	$C_6H_5-(CH_2)_2CHO$
$Co_2(CO)_8$	110	165	0	66,0	100	36,9	29,1
Rh/alumine	90	120	0	98,0	100	67,1	30,9
Rh/alumine	90	110	2.10^{-2}	94,9	100	84,5	10,4



La proximité du cycle aromatique confère alors à ces complexes une stabilité thermodynamique inférieure à celle des complexes σ formés à partir du carbone β . Ainsi, il y a compétition entre hydrogénolyse et insertion de CO, et non inhibition de l'insertion de CO, puisqu'il y a formation de l'aldéhyde porté par le carbone en α .

En présence de Rh, l'effet du noyau est du même ordre en ce qui concerne l'orientation de l'addition. Comme pour le propénylbenzène on ne constate pas de diminution de la spécificité.

4/ Caractérisation des produits de la réaction :

- Ethylbenzène,

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_3,$$

identifié par CPG par comparaison avec un échantillon authentique.

- Phényl-2 propanal,

$$\underset{c}{C_6H_5} - \underset{\underset{a}{CH_3}}{\overset{b}{CH}} - \underset{d}{CHO}$$

RMN :

a, doublet, 3H, 1,38 ppm, $J_{ab} = 7$ Hz,

b, quadruplet dédoublé, 1H, 3,53 ppm, $J_{bd} = 1,2$ Hz,

c, massif, 5H, 7,25 ppm,

d, doublet, 1H, 9,60 ppm.

- Phényl-3 propanal,

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CHO$$
$$\quad c \quad\quad a \quad\quad b \quad\quad d$$

RMN :

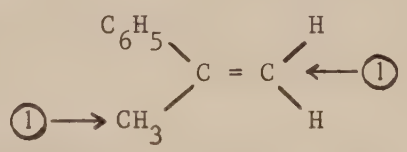
a, b, massif, 4H, 2,74 ppm,

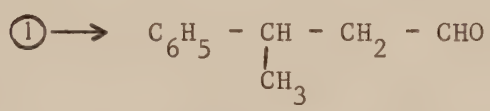
c, massif, 5H, 7,16 ppm,

d, triplet, 1H, 9,73 ppm, J_{db} = 1,1 Hz.

III.- HYDROFORMYLATION DE L'α-METHYLSTYRENE.

Avec cet alkénylbenzène on ne peut attendre que la formation de deux produits, le produit d'hydrogénation (isopropylbenzène) et un seul aldéhyde :





Phényl-3 butanal.

1/ Préparation de l'α-méthylstyrène :

Comme pour le styrène il s'agit d'un produit du commerce, distillé avant utilisation.

2/ Résultats de l'hydroformylation :

On a effectivement formation du seul aldéhyde attendu, et du carbure saturé.

Les valeurs du Tableau XV, montrent qu'avec $Co_2(CO)_8$ la spécificité est moins bonne que pour le styrène, elle est seulement de 39,2%.

On remarque également que la durée de réaction est plus élevée qu'avec le styrène.

TABLEAU XV

HYDROFORMYLATION DE L'α-METHYLSTYRENE

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Température (°C)	Durée (mn)	Spécificité	Taux de conversion	$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHO$
$Co_2(CO)_8$	110	290	39,2	84,8	33,2
Rh/alumine	90	315	97,2	77,4	75,2

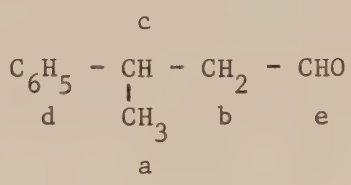
Avec Rh/alumine, la réaction d'hydrogénation est très faible, le rendement en phényl-3 butanal est donc très élevé.

Dans ce cas là encore, la réaction d'hydroformylation constitue un moyen de synthèse particulièrement intéressant.

3/ Caractérisation des produits de la réaction :

L'isopropylbenzène a été caractérisé par CPG, par comparaison avec un échantillon authentique.

- Phényl-3 butanal,



RMN :

a, doublet, 3H, 1,29 ppm, J_{ac} = 7 Hz,

b, multiplet, 2H, 2,5-2,72 ppm,

c, multiplet, 1H, 3,34 ppm,

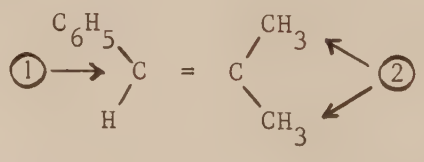
d, massif, 5H, 7,21 ppm,

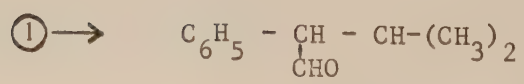
e, triplet, 1H, 9,65 ppm, J_{eb} = 1,9 Hz.

IV.- HYDROFORMYLATION DE L'ISOBUTENYLBENZENE.

(phényl-1 méthyl-2 propène).

On peut envisager la formation de deux aldéhydes à partir de cette oléfine :





Phényl-2 méthyl-3 butanal.

$$\textcircled{2} \longrightarrow \quad C_6H_5 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CHO$$

Méthyl-3 phényl-4 butanal.

La réaction d'hydrogénation conduira à l'isobutylbenzène :

$$C_6H_5 - CH_2 - CH - (CH_3)_2.$$

1/ Préparation de l'isobuténylbenzène :

Nous avons utilisé le schéma réactionnel suivant :

$$(CH_3)_2 - CH - Br \xrightarrow[Et_2O]{Mg} (CH_3)_2 - CH - MgBr$$

$$(CH_3)_2 - CH - MgBr + C_6H_5 - CHO \xrightarrow{H_3O^+}$$

$$(CH_3)_2 - CH - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - C_6H_5 \xrightarrow[Bz]{p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H} C_6H_5 - CH = C\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Rendement : 60%.

2/ Résultats de l'hydroformylation :

Nous avons mis en évidence, dans les mélanges réactionnels, les deux aldéhydes attendus ainsi que le carbure saturé.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XVI.

Ils montrent que la réaction d'hydroformylation, en présence de $Co_2(CO)_8$, est particulièrement peu spécifique, l'hydrogénation atteignant environ 85%.

On constate,d'autre part, que le fait de passer de 140 à 120°C, n'améliore pratiquement pas la spécificité contrairement à ce que l'on a pu observer avec le propénylbenzène, par exemple.

En ce qui concerne la distribution des aldéhydes, on note que les deux aldéhydes se forment dans des proportions différentes selon la température.

TABLEAU XVI

HYDROFORMYLATION DE L'ISOBUTENYLBENZENE

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Température (°C)	Durée (mn)	Ph_3P (mole/mole oléfine)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes	
						$C_6H_5-CH(CH(CH_3)_2)-CHO$	$C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CHO$
$Co_2(CO)_8$	140	295	0	99,2	15,2	3,6	11,5
$Co_2(CO)_8$	120	510	0	100	16,1	8,5	7,6
Rh/alumine	140	295	0	95,2	89,1	33,5	51,3
Rh/alumine	120	440	0	91,0	92,7	53,1	31,3
Rh/alumine	120	540	2.10^{-2}	84,4	95,7	55,2	25,6

A 140°C, c'est le méthyl-3 phényl-4 butanal qui est prépondérant, alors qu'à 120°C, les deux aldéhydes apparaissent dans des proportions pratiquement égales.

Si on utilise Rh/alumine, l'hydrogénation est assez peu importante, quoique supérieure à ce que l'on a observé jusqu'à maintenant avec les autres alkénylbenzènes étudiés.

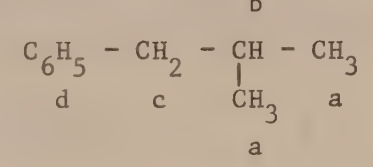
Il y a également formation des deux aldéhydes attendus. Le fait de diminuer la température de la réaction de 20°C, provoque une inversion de la sélectivité.

A 120°C, c'est le phényl-2 méthyl-3 butanal qui est prépondérant, alors qu'à 140°C, c'est le méthyl-3 phényl-4 butanal qui se forme en majorité.

Enfin, on remarque que l'addition de Ph_3P n'influe que très peu sur la sélectivité de la réaction, contrairement à ce que l'on a observé dans le cas du trans-propénylbenzène et du styrène.

3/ Caractérisation des produits de la réaction.

- Isobutylbenzène,



RMN :

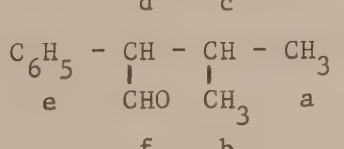
a, doublet, 6H, 0,92 ppm, J_{ab} = 6 Hz,

b, massif, 1H, 1,83 ppm,

c, doublet, 2H, 2,47 ppm, J_{cb} = 6,5 Hz,

d, massif, 5H, 7,12 ppm.

- Phényl-2 méthyl-3 butanal,



RMN :

a + b, 2 doublets, 6H, 0,74 et 1,0 ppm, J = 6,5 Hz,

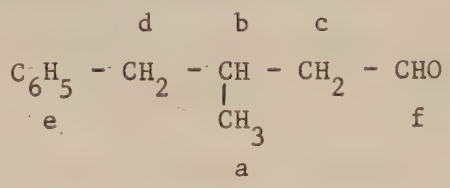
c, multiplet, 2,38 ppm,

d, doublet dédoublé, 1H, 3,13 ppm, J_{df} = 3 Hz, J_{dc} = 9 Hz,

e, massif, 5H, 7,21 ppm,

f, doublet, 1H, 9,62 ppm.

- Méthyl-3 phényl-4 butanal,



RMN :

a, massif, 3H, 0,93 ppm,

b, c, massif, 3H, 2,24 ppm,

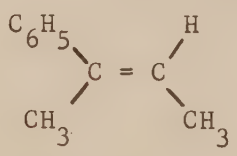
d, massif, 2H, 2,54 ppm,

e, massif, 5H, 7,13 ppm,

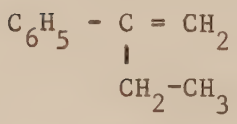
f, triplet, 1H, 9,61 ppm, J_{fc} = 2 Hz.

V.- HYDROFORMYLATION DE PHENYLBUTENES ISOMERES.

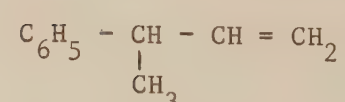
Nous avons étudié le comportement de trois phénylbutènes isomères :



Phényl-2 butène-2 - (E)



α -éthylstyrène.

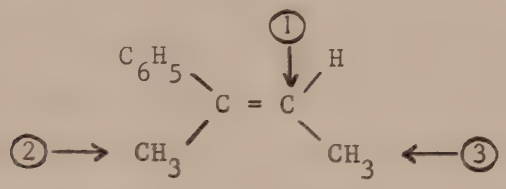


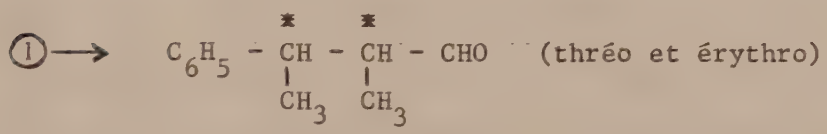
Phényl-3 butène-1.

L'étude de ces alkénylbenzènes a été entreprise, en vue d'essayer de préciser l'influence d'une ramification sur le carbone en ∝ du phényle.

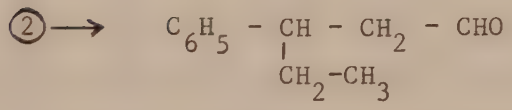
A.- Hydroformylation du phényl-2 butène-2-(E).

L'hydroformylation de ce composé doit conduire aux quatre aldéhydes suivants (dont deux diastéréoisomères), en plus du carbure saturé :

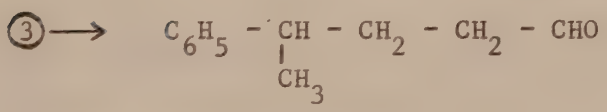




Méthyl-2 phényl-3 butanal.



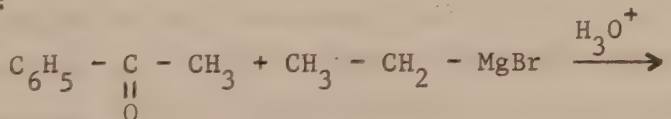
Phényl-3 pentanal.

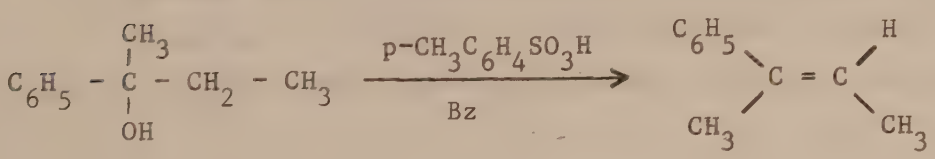


Phényl-4 pentanal.

1/ Préparation du phényl-2 butène-2-(E).

Cet alkénylbenzène a été préparé selon le schéma réactionnel suivant :





Rendement : 50%.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Les quatre aldéhydes attendus ainsi que le carbure saturé se forment dans les conditions de l'hydroformylation.

D'après les données du Tableau XVII, on constate qu'avec $Co_2(CO)_8$, la réaction d'hydrogénation est très importante, et qu'elle dépend de la température.

A 120°C, on constate que les diastéréoisomères thréo et érythro ne représentent que 2,5% de la totalité des aldéhydes formés. Compte-tenu de l'imprécision du dosage pour des teneurs aussi faibles, on peut considérer que les deux diastéréoisomères apparaissent dans les mêmes proportions.

En ce qui concerne le phényl-4 pentanal et le phényl-3 pentanal, on constate que l'isomère le moins ramifié est légèrement plus abondant que l'autre, quelle que soit la température de la réaction.

En présence de Rh/alumine, comme pour les autres oléfines aromatiques examinées jusqu'ici, on note que l'hydrogénation est pratiquement négligeable.

Pour ce qui est de la répartition des aldéhydes isomères, on notera l'effet très net de la température sur la formation du phényl-3 pentanal, dont la proportion décroît avec la température. Quelle que soit la température, la formation du diastéréoisomère thréo est toujours favorisée par rapport à celle de l'érythro.

Les essais avec Rh/alumine permettent de penser que, lorsque les conditions d'hydroformylation sont peu isomérantes, le phényl-3 pentanal et le diastéréoisomère thréo du méthyl-2 phényl-3 butanal sont les produits principaux. Les essais effectués à 95 et 70°C, bien qu'inachevés, tendraient à confirmer cette hypothèse.

TABLEAU XVII

HYDROFORMYLATION DU PHENYL-2 BUTENE-2-(E)

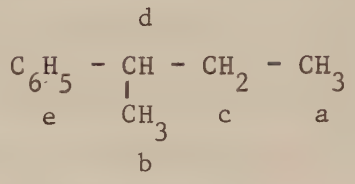
Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Précurseur catalytique	Temp. (°C)	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes			
					$C_6H_5-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CHO$		$C_6H_5-\underset{CH_2-CH_3}{CH}-CH_2-CHO$	$C_6H_5-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2)_2-CHO$
					Erythro	Thréo		
$Co_2(CO)_8$	140	160	98,7	18,1	0	0	6,7	11,2
$Co_2(CO)_8$	120	425	99,0	27,6	0,4	0,3	10,1	16,5
Rh/alumine	140	120	88,9	95,8	9,3	11,6	32,4	31,9
Rh/alumine	120	520	91,8	96,9	7,4	14,2	41,8	25,6
Rh*/alumine	95	505	36,8	98,2	3,6	10,7	14,6	4,0
Rh*/alumine	70	495	6,3	99,0	0,1	1,3	2,3	0,1

* 5.10^{-3} at.g/mole oléfine.

3/ Caractérisation des produits de la réaction.

- Phényl-2 butane,



RMN :

a, triplet, 3H, 0,81 ppm, J_{ac} = 7 Hz,

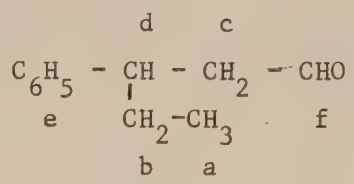
b, doublet, 3H, 1,22 ppm, J_{bd} = 7 Hz,

c, multiplet, 2H, 1,57 ppm,

d, multiplet, 1H, 2,5 ppm,

e, massif, 5H, 7,12 ppm.

- Phényl-3 pentanal,



RMN :

a, triplet, 3H, 0,78 ppm, J_{ab} = 7 Hz,

b, massif, 2H, 1,05-1,95 ppm,

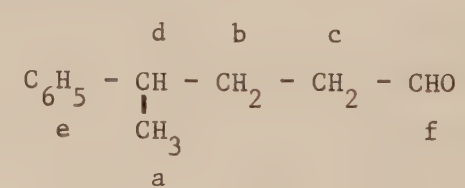
c, massif, 2H, 2,58 ppm,

d, massif, 1H, 2,98 ppm,

e, massif, 5H, 7,16 ppm,

f, triplet, 1H, 9,58 ppm, J_{fc} = 1,8 Hz.

- Phényl-4 pentanal,



RMN :

a, doublet, 3H, 1,24 ppm, J_{ad} = 7 Hz,

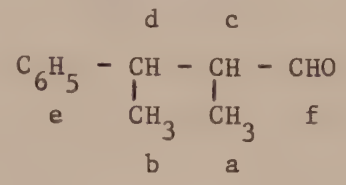
b, c, multiplet, 2H, 1,5-2,42 ppm,

d, multiplet, 1H, 2,68 ppm,

e, massif, 5H, 7,16 ppm,

f, triplet, 1H, 9,56 ppm, J_{fc} = 1 Hz.

- Méthyl-2 phényl-3 butanal,



L'attribution de la configuration des diastéréoisomères érytrho et thréo a été effectuée par analogie avec des composés de structure analogue (143).

Nous avons reporté sur la Figure 1 le spectre expérimental et le spectre calculé (*) de l'isomère érythréo et sur la Figure 2 ceux de l'isomère-thréo.

Diastéréoisomère érythro.

RMN (100 MHz) :

a, doublet, 3H, 0,86 ppm, J_{ac} = 7,2 Hz,

b, doublet, 3H, 1,29 ppm, J_{bd} = 6,9 Hz,

c, multiplet, 1H, 2,45 ppm, J_{cd} = 8,8 Hz,

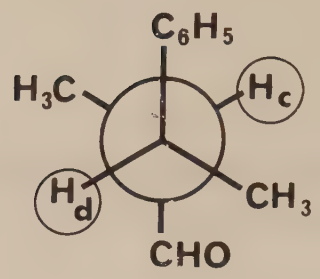
d, multiplet, 1H, 2,91 ppm,

e, massif, 5H, 7,17 ppm,

f, doublet, 1H, 9,60 ppm, J_{fc} = 2,8 Hz.

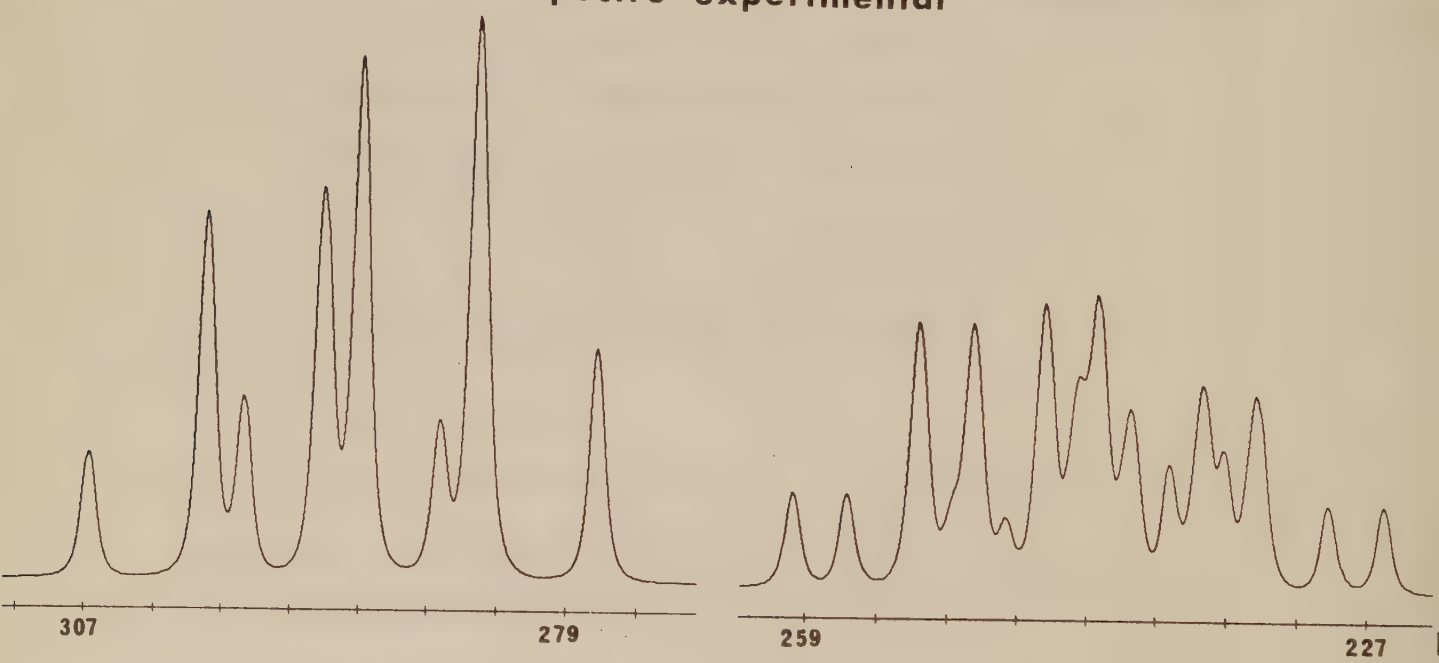
(*)

Nous remercions Monsieur LLINAS de l'Ecole Supérieure de Chimie de Marseille qui a effectué les calculs pour la simulation des spectres.



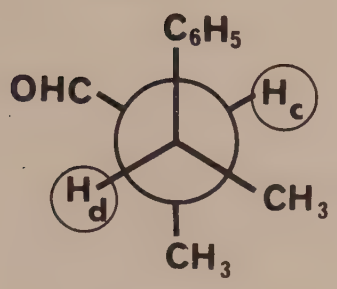
ERYTHRO

Spectre expérimental

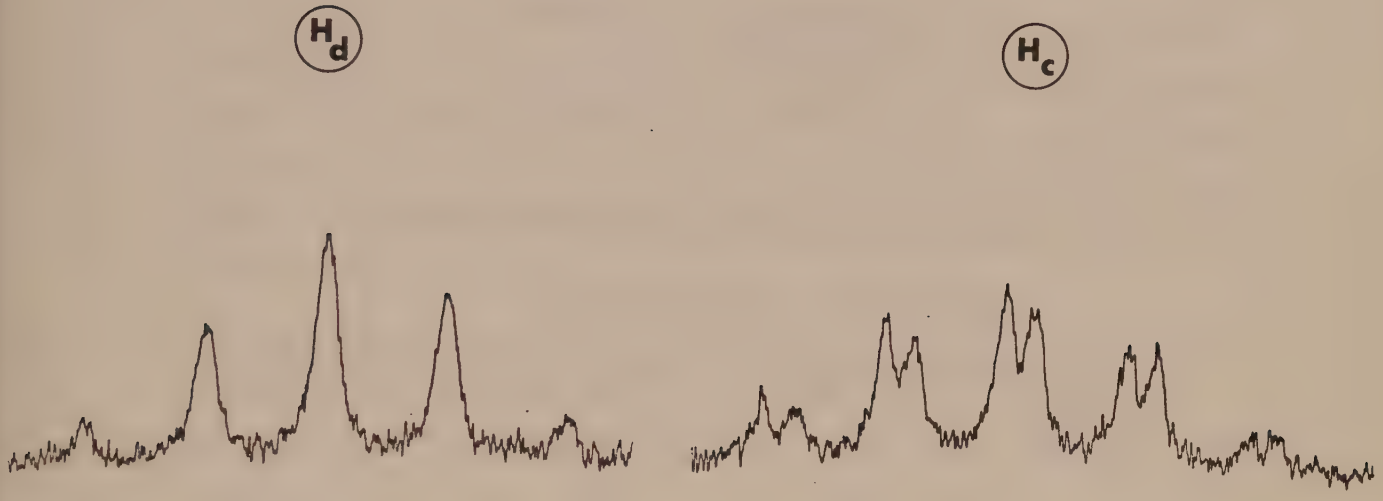


Spectre calculé

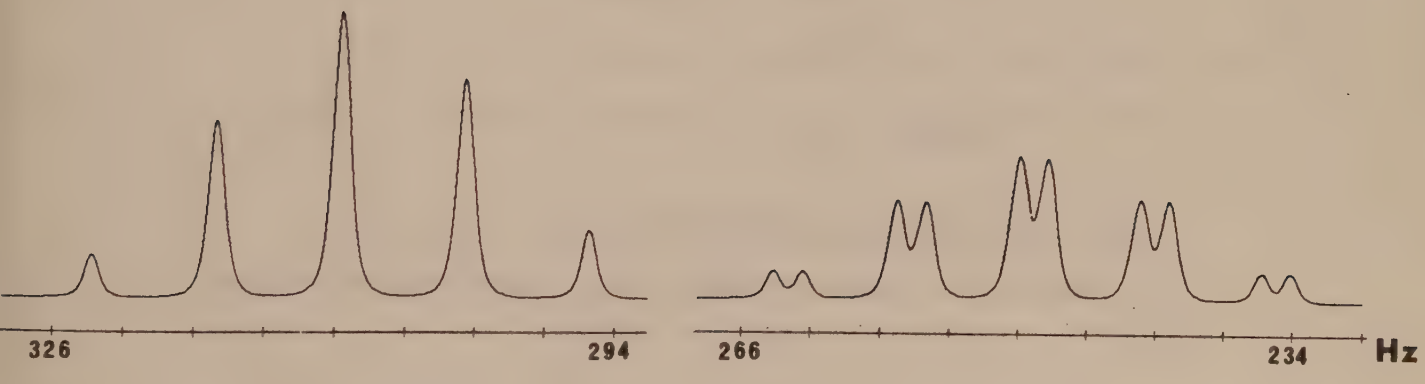
Figure 1



THREO



Spectre expérimental



Spectre calculé

Figure 2

Diastéréoisomère thréo.

RMN (100 MHz) :

a, doublet, 3H, 1,03 ppm, J_{ac} = 7,1 Hz,

b, doublet, 3H, 1,25 ppm, J_{bd} = 7,1 Hz,

c, multiplet, 1H, 2,49 ppm, J_{cd} = 7,1 Hz,

d, multiplet, 1H, 3,10 ppm,

e, massif, 5H, 7,14 ppm,

f, doublet, 1H, 9,48 ppm, J_{fc} = 1,7 Hz.

B.- Hydroformylation de 1' α -éthylstyrène.

1/ Préparation de 1' α -éthylstyrène :

Cet alkénylbenzène a été préparé comme suit, par réaction de WITTIG :

$$Ph_3P + ICH_3 \longrightarrow Ph_3P - CH_3^{+}\ I^{-}$$

$$\xrightarrow{EtO^{-}} Ph_3P = CH_2$$

$$Ph_3P = CH_2 + C_6H_5 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2 - CH_3 \longrightarrow$$

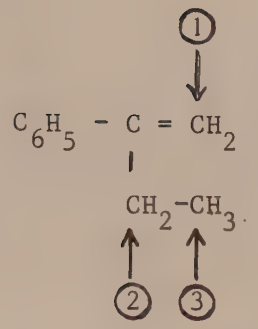
$$C_6H_5 - \underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{C} = CH_2 + Ph_3P{=}O$$

Rendement : 80%.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Les produits sont les mêmes que ceux que nous avons mis en évidence à partir du phényl-2 butène-2 :

L'addition directe ① sur la double liaison de départ donnera le phényl-3 pentanal, alors qu'après isomérisation on aura formation des deux diastéréoisomères du méthyl-2 phényl-3 butanal ② et le phényl-4 pentanal ③ :



Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XVIII. Quand on utilise $Co_2(CO)_8$ comme précurseur catalytique, on observe comme d'habitude, une spécificité très faible de la réaction (25%). La distribution des différents aldéhydes est, quant à elle, pratiquement identique à celle obtenue dans les mêmes conditions avec le phényl-2 butène-2-(E).

Avec Rh/alumine seul, on obtient essentiellement l'aldéhyde qui correspond à l'addition du groupement -CHO sur le carbone sp^2 non substitué (environ 87%), soit le phényl-3 pentanal, $C_6H_5-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CHO$.

Les trois autres aldéhydes se forment également, mais seulement en faibles proportions.

On peut noter que le composé thréo est légèrement plus abondant que le composé érythro (3,3% pour 1,8%).

L'addition de Ph_3P augmente la spécificité mais la sélectivité, par rapport au phényl-3 pentanal, reste du même ordre qu'avec le rhodium seul.

L'hydroformylation de 1' α -éthylstyrène par le système $Rh-Ph_3P$ est à retenir comme procédé de synthèse du phényl-3 pentanal.

3/ Discussion.

Le point important à relever ici, concerne le comportement de 1' α -éthylstyrène en présence de $Co_2(CO)_8$. En effet, on voit que, quelle que soit la structure de l'alkénylbenzène isomère conjugué mis en jeu, le résultat de l'hydroformylation n'est pas changé.

TABLEAU XVIII

HYDROFORMYLATION DE L'α-ETHYLSTYRENE

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - Temp.(°C) : 120

$Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Durée (mn)	Ph_3P (mole/ mole oléfine)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes (moles %)			
					$C_6H_5-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-CHO$		$C_6H_5-\underset{CH_2-CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-CH_2-CHO$	$C_6H_5-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-(CH_2)_2-CHO$
					Erythro	Thréo		
$Co_2(CO)_8$	445	0	100	25,0	0,2	0,2	10,3	14,3
Rh/alumine	505	0	86,0	84,5	1,8	3,3	63,5	4,1
Rh/alumine	505	2.10^{-2}	93,9	97,3	2,3	3,5	78,6	7,0

En effet, que l'on parte du phényl-2 butène-2-(E) ou de l'α-éthylstyrène, la spécificité, ainsi que la sélectivité de l'hydroformylation, sont comparables.

Cette observation indique très nettement que ce n'est pas la structure propre de l'oléfine mise en jeu, mais l'évolution des alkylcobaltcarbonyles qui conditionne l'isomérisation, donc la répartition des aldéhydes.

Avec le rhodium, les phénomènes sont totalement différents, la structure de l'oléfine est en majeure partie responsable de l'orientation de l'hydroformylation.

C.- Hydroformylation du phényl-3 butène-1.

1/ Préparation du phényl-3 butène-1 :

Cette oléfine a été préparée par réaction de WITTIG entre l'hydratropaldéhyde et le méthylène-phosphorane :

$$Ph_3P = CH_2 + C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CHO \longrightarrow$$

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH = CH_2 + Ph_3P \rightarrow O$$

Rendement : 75%.

2/ Résultats de l'hydroformylation:

D'après les données du Tableau XIX, on constate, pour les essais avec $Co_2(CO)_8$, que la spécificité de la réaction à 110°C est pratiquement la même que celle obtenue avec l'allylbenzène (80,7%). L'aldéhyde majoritaire est le phényl-4 pentanal (69,5%) et il se forme 9% de phényl-3 pentanal.

L'isomérisation est plus importante que l'addition sur le carbone en β du cycle, puisque le taux de méthyl-2 phényl-3 butanal (thréo + érythro) ne dépasse pas 2,3%.

TABLEAU XIX

HYDROFORMYLATION DU PHENYL-3 BUTENE-1

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Temp. (°C)	Durée (mn)	Ph_3P (mole/ mole oléfine)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes			
						$C_6H_5-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CHO$		$C_6H_5-CH(CH_2-CH_3)-CHO$	$C_6H_5-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CHO$
						Erythro	Thréo		
$Co_2(CO)_8$	110	195	0	100	80,7	1,4	0,9	9,0	69,5
Rh/alumine	90	310	0	91,5	98,1	10,4	6,6	0	72,8
Rh/alumine	90	185	2.10^{-2}	100	96,8	7,7	5,0	0	84,1
Rh/alumine	60	500	0	100	97,0	18,4	15,4	0	63,2
Rh/alumine	140	160	0	100	93,9	14,8	7,1	3,2	68,8

Avec Rh/alumine, à 90°C, on n'a pas d'isomérisation, les seuls aldéhydes formés proviennent de l'addition du groupement -CHO sur la double liaison de départ. L'aldéhyde majoritaire est celui qui correspond à l'addition de CHO sur le carbone 1. Le diastéréoisomère érythro est cette fois plus abondant que le thréo (10,4 pour 6,6%).

Si on abaisse la température jusqu'à 60°C, on constate à un degré moindre, le même genre de phénomène qu'avec l'allylbenzène, c'est-à-dire que le taux de phényl-4 pentanal décroît alors que celui de méthyl-2 phényl-3 butanal augmente.

En présence de Ph_3P, la sélectivité augmente par rapport au phényl-4 pentanal. La synthèse préparative de cet aldéhyde peut être valablement envisagée, à partir du phényl-3 butène-1, par hydroformylation catalysée par $Rh-Ph_3P$.

3/ Discussion.

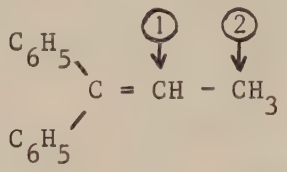
Comme on l'avait déjà observé avec l'allylbenzène et le trans-propénylbenzène, l'hydroformylation du phényl-3 butène-1, comparée à celle de deux isomères conjugués, le phényl-2 butène-2-(E) et l' α-éthylstyrène, indique l'importance de la conjugaison du noyau aromatique sur l'orientation de la réaction.

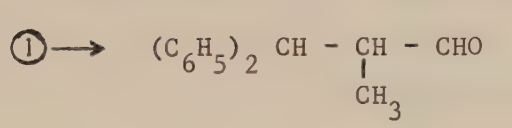
Par ailleurs, si on compare les résultats de l'hydroformylation du phényl-3 butène-1 avec ceux de l'allylbenzène, on note l'influence très nette d'un substituant sur le carbone en α du noyau, sur l'addition du groupement -CHO sur le carbone 2.

Cette influence, que l'on peut attribuer à l'effet stérique du méthyle, est particulièrement importante dans le cas de la catalyse par le rhodium.

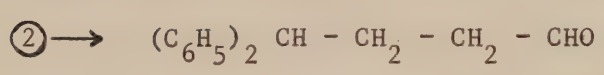
VI.- HYDROFORMYLATION DU DIPHENYL-1,1 PROPENE.

On peut envisager la formation de deux aldéhydes et du carbure saturé,





Méthyl-2 diphényl-3,3 propanal

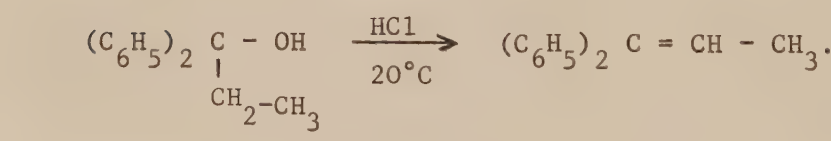


Diphényl-4,4 butanal.

et du carbure saturé $(C_6H_5)_2CH_2CH_2CH_3$, diphényl-1,1 propane.

1/ Préparation du diphényl-1,1 propène.

On utilise la synthèse magnésienne :



Rendement : 65%.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Il ne se forme que le carbure saturé et le méthyl-2 diphényl-3,3 propanal, d'ailleurs partiellement réduit en l'alcool correspondant.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau XX.
On constate qu'en présence de $Co_2(CO)_8$, il n'y a formation que du carbure saturé, et cela, aussi bien à 120 qu'à 160°C.

TABLEAU XX

HYDROFORMYLATION DU DIPHENYL-1,1 PROPENE

Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 6.10^{-3} mole/mole oléfine

Précurseur Catalytique	Température (°C)	Durée (mn)	Ph_3P (mole/mole oléfine)	Taux de conversion	Spécificité	$(C_6H_5)_2CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CHO$
$Co_2(CO)_8$	160	120	0	100	0	0
$Co_2(CO)_8$	120	360	0	100	0	0
Rh/alumine *	160	750	0	100	67,3	18,8
Rh/alumine	160	905	12.10^{-2}	3,5	100	3,5

* On a formation de 48,5% de $(C_6H_5)_2CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2OH$

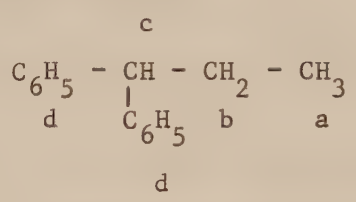
Avec Rh/alumine, pour avoir des durées de réaction convenables, il faut opérer à 160°C, avec des concentrations en Rh six fois supérieures à celles habituellement utilisées. Dans ces conditions, la réaction d'hydrogénation est plus importante que pour les autres alkénylbenzènes étudiés jusqu'à maintenant.

A côté du diphényl-1,1 propane on observe la formation du méthyl-2 diphényl-3,3 propanal et de l'alcool correspondant.

En présence de triphénylphosphine la réaction d'hydroformylation est très lente et le seul produit formé est le méthyl-2 diphényl-3,3 propanal.

3/ Caractérisation des produits formés.

- Diphényl-1,1 propane,



RMN :

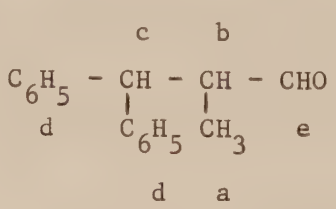
a, triplet, 3H, 0,86 ppm, J_{ab} = 7 Hz,

b, multiplet, 2H, 2,02 ppm,

c, triplet, 1H, 3,71 ppm, J_{bc} = 7,5 Hz,

d, massif, 10H, 7,12 ppm.

- Méthyl-2 diphényl-3,3 propanal,



RMN :

a, doublet, 3H, 0,99 ppm, J_{ab} = 7 Hz,

b, massif, 1H, 3,24 ppm,

c, doublet, 1H, 4,04 ppm, J_{cb} = 1,1 Hz,

d, massif, 10H, 7,2 ppm,

e, doublet, 1H, 9,51 ppm, J_{be} = 3 Hz.

VII.- DISCUSSION GENERALE.

- Cas du dicobaltoctacarbonyle :

Tout d'abord, en ce qui concerne la spécificité de la réaction, on constate qu'elle est assez faible, dans le meilleur des cas elle ne dépasse pas 66% avec les alkénylbenzènes conjugués. Cette particularité, nous l'avons vu, doit être imputée à la présence du cycle aromatique.

Selon les molécules étudiées, on a l'ordre de spécificité décroissant suivant :

$C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH = CH_2$ (80,7) $\gg$ $C_6H_5 - CH_2 - CH = CH_2$ (78,3) $>$

$C_6H_5 - CH = CH_2$ (66,0) $>$ $C_6H_5 - CH = CH - CH_3$ (52,0) $>$

$C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH_2$ (39,2) $>$ $C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH_3$ (27,6) $\gg$

$C_6H_5 - \underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{C} = CH_2$ (25,0) $>$ $C_6H_5 - CH = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - CH_3$ (16,1) $\gg$

$C_6H_5 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C} = CH - CH_3$ (0)

On constate, que la spécificité de la réaction est pratiquement la même pour l'allylbenzène et le phényl-3 butène-1.

En ce qui concerne les alkénylbenzènes conjugués la spécificité est liée au degré de substitution de la double liaison, les alkénylbenzènes les plus substitués étant plus facilement hydrogénés que les autres.

Par ailleurs, on constate que la position des substituants a une influence non négligeable : le propénylbenzène est, par exemple, moins hydrogéné que l' α -méthylstyrène. Cette différence peut s'expliquer par la formation dans le cas de l' α -méthylstyrène d'un alkylcobaltcarbonyle trisubstitué :

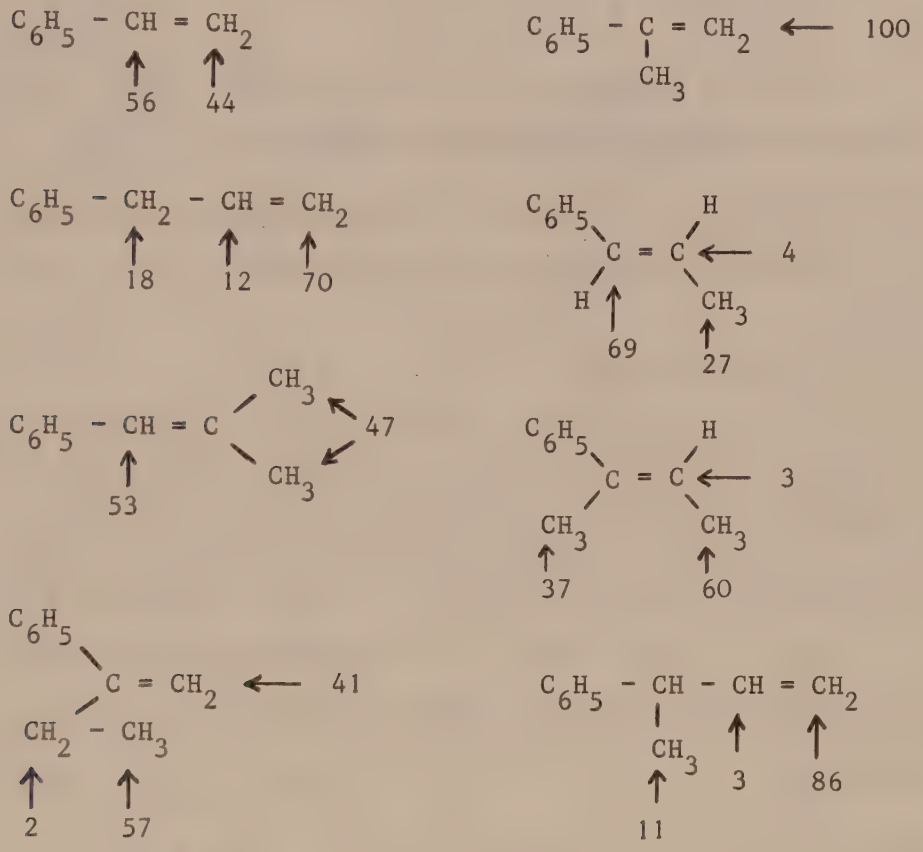
$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle Co(CO)_4}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$$, qui est ensuite réduit.

L'influence de la position des substituants sur la double liaison se retrouve dans les résultats de l'hydroformylation du phényl-2 butène-2-(E), de l'α-éthylstyrène et de l'isobuténylbenzène.

On peut conclure que la spécificité est liée à la stabilité des complexes σ intermédiaires. Le mécanisme, généralement admis pour la réaction d'hydroformylation, faisant intervenir des équilibres entre complexes π-oléfiniques et les alkyl et acylcobaltcarbonyles, il y a compétition à chaque stade, et suivant la stabilité des complexes intermédiaires, leur évolution peut être différente.

L'évolution des complexes σ (alkylcobaltcarbonyles) peut être ainsi soumise à deux facteurs : électroniques et stériques. Dans les deux cas, l'insertion de CO serait plus ou moins difficile, ce qui favoriserait l'hydrogénolyse.

Pour ce qui est de la sélectivité on a représenté sur le schéma suivant, les différents sites de fixation du groupement CHO (pour 100% d'aldéhydes) :



Ces résultats autorisent les commentaires suivants :

Les deux orientations principales de l'addition sont :

- la fixation du groupement CHO sur le carbone en α du cycle, lorsque ce carbone est monosubstitué,
- la fixation de CHO de manière à former l'aldéhyde le moins ramifié possible.

L'addition du groupement CHO en α du cycle est d'ailleurs moins importante, lorsque le carbone en β est disubstitué, c'est le cas de l'isobuténylbenzène.

Lorsque le carbone en α du cycle est disubstitué, on observe une orientation de l'addition vers la formation des aldéhydes les moins ramifiés. C'est le cas des phényl butènes isomères conjugués,

le phényl-2 butène-2-(E) et l'α -éthylstyrène, ($C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3$

et $C_6H_5-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{C}=CH_2$).

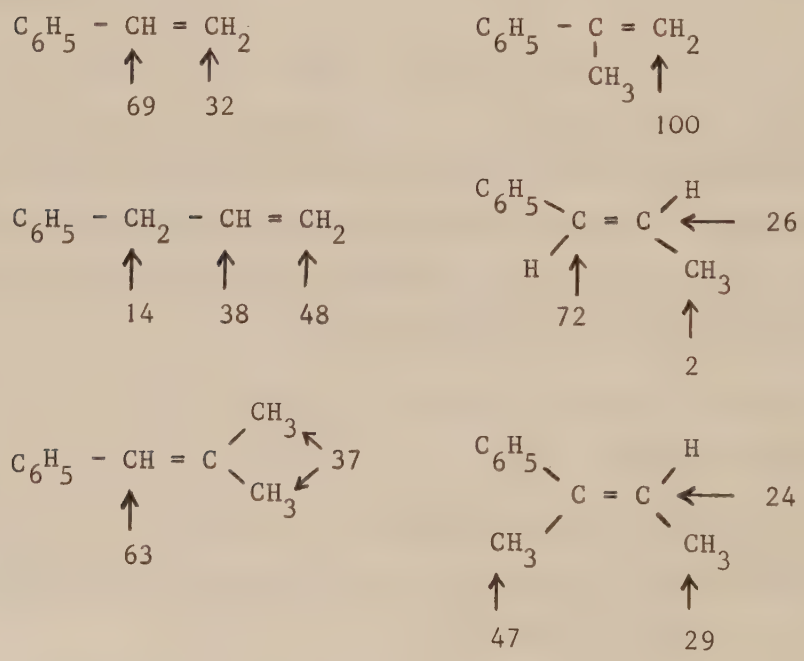
Il est à remarquer, d'autre part, que ces deux alkénylbenzènes donnent la même distribution en aldéhydes.

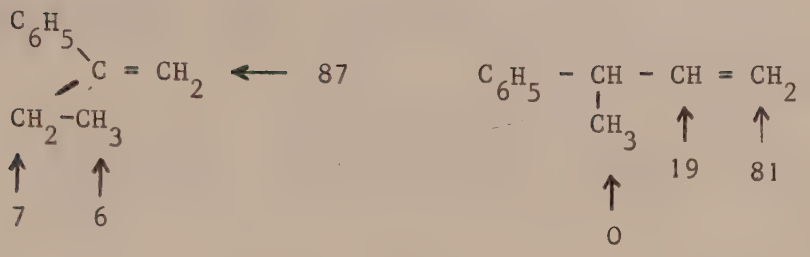
Cela peut être imputé à une isomérisation conduisant aux alkyl et acylcobaltcarbonyles les plus stables.

- Cas du rhodium :

En ce qui concerne la spécificité de la réaction, on observe qu'elle est excellente, et pratiquement du même ordre pour tous les alkénylbenzènes étudiés. La présence du cycle aromatique ne perturbe absolument pas le déroulement de la réaction d'hydroformylation.

Sur le schéma suivant on a représenté les différents sites de fixation du groupement -CHO (pour 100% d'aldéhydes) :





L'examen de ces résultats permet de conclure qu'avec les alkénylbenzènes conjugués, le noyau aromatique induit une orientation de l'addition vers le carbone en α du cycle, lorsque ce carbone et le carbone en β sont monosubstitués.

Lorsque le carbone β est disubstitué, l'addition se produit à la fois sur les carbones α et γ, c'est le cas de l'isobutényl-benzène. (Le résultat obtenu avec cet alkénylbenzène permet de vérifier que ce n'est pas la structure isopropényle seule qui est responsable de l'hydrogénation totale observée avec le diméthyl-3,3 acrylate de méthyle, mais la présence, à la fois, de cette structure et du groupement ester).

Lorsque le carbone α est disubstitué, la majorité de l'addition se produit sur le carbone β, si celui-ci n'est pas substitué.

Par contre, dans le cas où il est monosubstitué on constate que l'addition se produit sur le carbone β et sur les groupements alkyles fixés sur les carbones de la double liaison.

Dans le cas d'alkénylbenzènes non conjugués, tels que l'allylbenzène et le phényl-3 butène-1, on constate que la sélectivité est fonction de la substitution, la réaction étant plus sélective lorsque le carbone en α du cycle est substitué.

Les résultats exposés dans ce chapitre, permettent de faire une remarque importante à propos de la distribution des aldéhydes obtenus par hydroformylation des alkénylbenzènes isomérisables, en présence du rhodium.

On note, en effet, que les seuls aldéhydes isomères qui se forment en quantité importante, par suite du déplacement de la

double liaison, proviennent d'oléfines dont l'un des carbones sp2 est disubstitué.

C'est le cas de l'isobuténylbenzène, $C_6H_5-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_3$, et du

phényl-2 butène-2-(E), $C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3$.

Pour l'isobuténylbenzène, on constate que la température a une influence importante sur l'isomérisation, ce qui est à peu près général pour toutes les oléfines isomérisables.

Par contre, avec le phényl-2 butène-2-(E) la formation du phényl-3 pentanal, $C_6H_5-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CHO$, résultant de la

migration de la double liaison sur le méthyle porté par le carbone en α du cycle, ne paraît pas être liée à la variation de la température. En effet, les essais effectués dans des conditions peu isomérisantes (95 et 70°C) montrent que cet aldéhyde se forme toujours, et que sa proportion est plus grande que celle du méthyl-2 phényl-3 butanal, $C_6H_5-\underset{\underset{CH_3CH_3}{|}}{CH}-CH-CHO$.

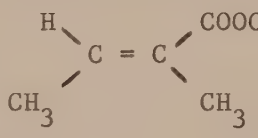
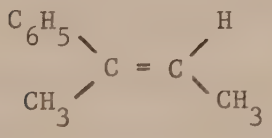
Ainsi, la distribution des aldéhydes dans le cas de cette oléfine est uniquement liée à sa structure.

On peut penser à la limite que dans des conditions où l'isomérisation ne se produirait pas, on pourrait avoir uniquement formation des aldéhydes, $C_6H_5-\underset{\underset{CH_3CH_3}{|}}{CH}-\underset{}{CH}-CHO$ et $C_6H_5-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CHO$.

Cette hypothèse est particulièrement importante car elle laisse supposer que, selon la structure des oléfines hydroformylées, différents complexes intermédiaires peuvent être envisagés (103).

CHAPITRE III

ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DE L'OLEFINE SUR LA SELECTIVITE DE L'HYDROFORMYLATION, ET ETUDE DE LA STEREOCHIMIE DE L'ADDITION

Les résultats de l'hydroformylation de deux stéréoisomères E, le tiglate de méthyle,  , et le phényl-2 butène-2,  , nous ont conduit aux constatations suivantes :

- En présence de $Co_2(CO)_8$ les diastéréoisomères thréo et érythro se forment dans des proportions identiques, aussi bien à partir du tiglate de méthyle qu'à partir du phényl-2 butène-2-(E).

- En présence de rhodium, la formation du diastéréoisomère thréo est largement favorisée ($\frac{\text{Thréo}}{\text{Erythro}}$ = 2,8 avec le tiglate et 1,9 avec le phényl-2 butène-2-E).

Ces derniers résultats sont en faveur d'une cis-addition :

cis - addition / E ⟶ THREO

(R = $COOCH_3$ ou C_6H_5)

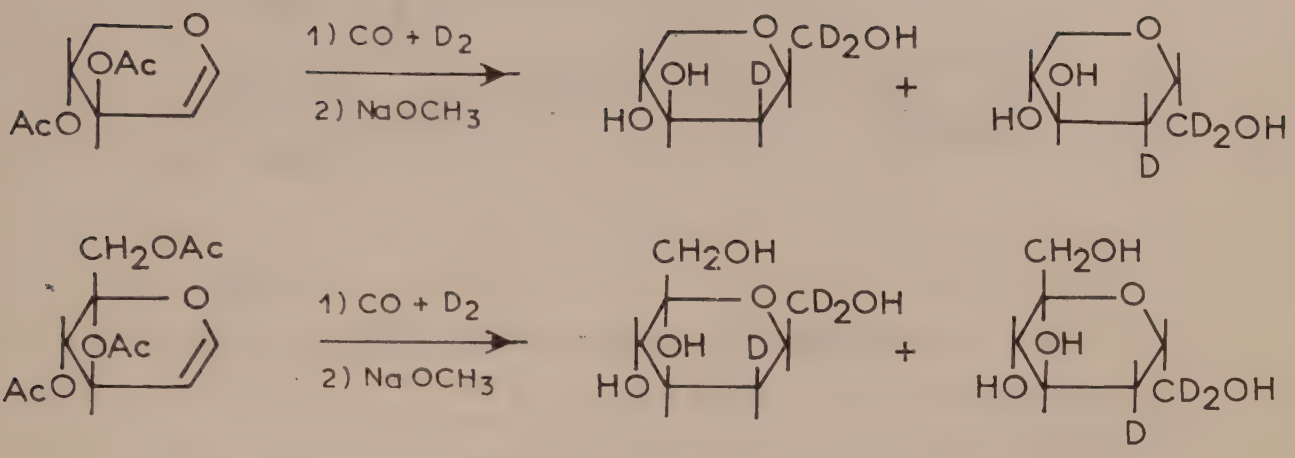
On ne peut, cependant, écarter à priori, l'éventualité d'une épimérisation.

Malgré le grand nombre de composés qui ont été soumis à la synthèse OXO, la stéréochimie de l'addition n'a été déterminée sans ambiguité que dans très peu de cas, et uniquement avec les cobaltcarbonyles.

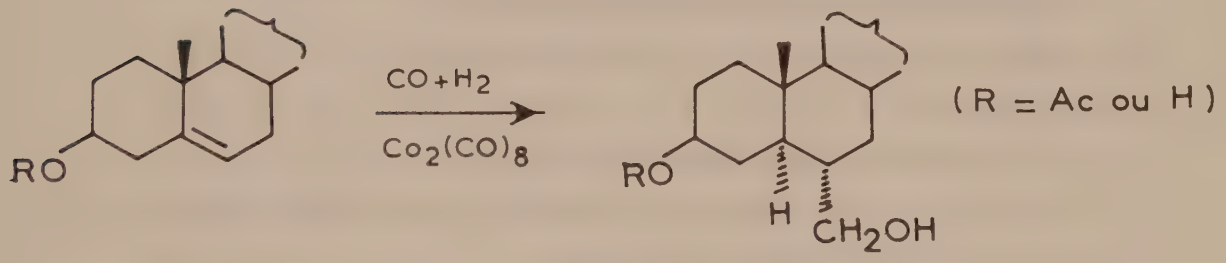
D'autre part, à notre connaissance, aucun travail ne fait mention de l'influence de la géométrie de l'oléfine sur l'orientation de l'hydroformylation, c'est-à-dire sur la distribution des aldéhydes isomères.

ROSENTHAL a étudié l'hydroformylation du 3,4-di-O-acétyl-D-xylal (144) et du 3,4,6,-tri-O-acétyl-D-glucal (145) avec du deutérium à la place de l'hydrogène; il a ainsi démontré que l'addition était

de type cis :



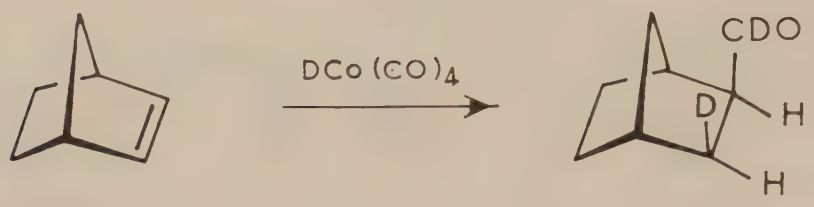
Le résultat de l'hydroformylation de stéroïdes avec une double liaison en 5, est également en accord avec une addition cis du côté ∝ (146, 147) :



Cependant, l'hypothèse d'une addition trans conduisant d'abord au produit 5 ∝ , 6 β , suivie d'une épimérisation donnant le composé 5 ∝ , 6 ∝ , ne peut être écartée complètement.

Dans les conditions de l'hydroformylation stoechiométrique, FICHTEMAN et ORCHIN (148) ont montré, à partir du norbornène, que

l'addition de $DCo(CO)_4$ était essentiellement une addition cis :



Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier les isomères géométriques du tiglate de méthyle et du phényl-2 butène-2-(E), dans les mêmes conditions d'hydroformylation.

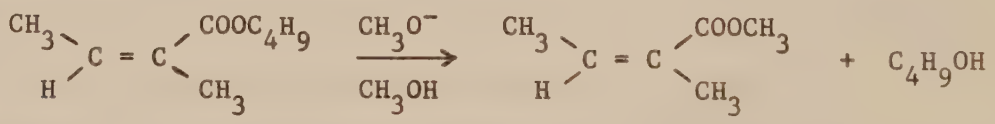
Le but de cette étude est double : déterminer la stéréochimie de l'addition dans le cas de la catalyse par le rhodium, et vérifier si la géométrie des oléfines peut avoir une influence sur la distribution des isomères de position.

I.- HYDROFORMYLATION DE L'ANGELATE DE METHYLE.

(Méthyl-2 butène-2 oate de méthyle-(Z))

1/ Préparation de l'angélate de méthyle.

Cet ester a été préparé par alcoolyse de l'ester n-butylique,(*) par le méthanol en présence de sodium :



(*) Nous remercions Monsieur MONTY (Laboratoire de Synthèse Organique A, Université de Provence) qui nous a aimablement fourni l'angélate de n-butyle.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Les composés attendus sont évidemment les mêmes que ceux formés à partir du tiglate de méthyle (isomère E).

Les résultats consignés dans le Tableau XXI, indiquent qu'en présence de $Co_2(CO)_8$, le taux d'hydrogénation est plus important avec l'angélate qu'avec le tiglate.

En ce qui concerne la répartition des aldéhydes isomères formés, on constate qu'elle est, toutes proportions gardées, la même que celle trouvée avec le tiglate de méthyle.

En présence de rhodium, on ne remarque pas de réelles différences entre tiglate et angélate : le formylméthyl-2 butanoate de méthyle est toujours prépondérant, et le diastéréoisomère thréo est toujours plus important que l'érythro.

3/ Discussion.

Ces résultats permettent de constater, qu'avec $Co_2(CO)_8$, il n'y a aucune stéréospécificité de l'addition.

Avec le rhodium on peut avancer, soit que la réaction est en grande partie stéréosélective vis à vis du diastéréoisomère érythro, ou alors, que l'addition étant cis ou trans, l'un des diastéréoisomères se transforme par épimérisation jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint, les proportions trouvées représentant la composition à l'équilibre.

Cependant, une autre hypothèse paraît plausible, elle découle de l'analyse d'un essai inachevé d'hydroformylation de l'angélate de méthyle, catalysé par le rhodium. On constate dans ce cas que tout l'angélate est isomérisé en tiglate de méthyle.

On peut donc envisager qu'avec $Co_2(CO)_8$ ou Rh, l'angélate, thermodynamiquement très instable, est immédiatement isomérisé en tiglate avant que l'hydroformylation se produise.

Ainsi, à cause de l'instabilité de l'angélate, on ne peut formuler de conclusion définitive en ce qui concerne la stéréochimie de l'addition avec ce type de substrat.

TABLEAU XXI

HYDROFORMYLATION DE L'ANGELATE DE METHYLE

Température 120°C - Pression 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$)

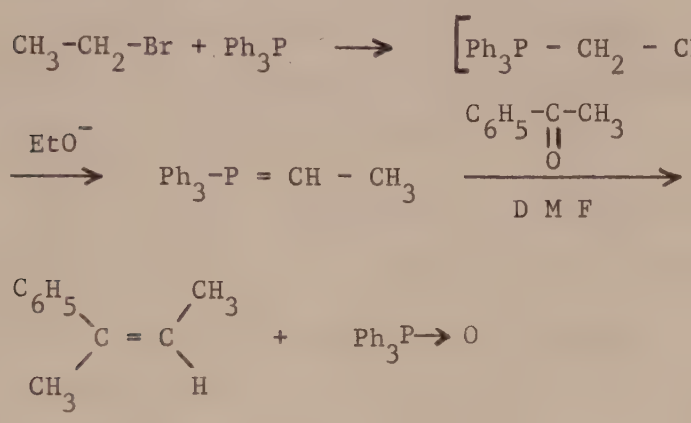
$Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Oléfine	Précurseur Catalytique	Durée (h)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes			
					$OHC-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-CO_2CH_3$		$OHC-CH_2-\underset{CH_2-CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-CO_2CH_3$	$OHC-(CH_2)_2-\underset{CH_3}{\underset{\mid}{CH}}-CO_2CH_3$
					Erythro	Thréo		
CH_3 CO_2CH_3 $C = C$ H CH_3 Z (angélate)	$Co_2(CO)_8$	13.30	100	17,1	0,4	0,4	6,5	9,8
	Rh/alumine	8.30	68,5	96,1	6,6	16,3	27,1	8,4
H CO_2CH_3 $C = C$ CH_3 CH_3 E (tiglate)	$Co_2(CO)_8$	7.40	98,2	49,5	0,5	0,5	18,9	28,7
	Rh/alumine	8.50	92,7	95,0	8,4	23,4	38,9	17,4

II.- HYDROFORMYLATION DU PHENYL-2 BUTENE-2-(Z).

1/ Préparation du phényl-2 butène-2(Z).

Cette oléfine a été préparée selon le schéma réactionnel suivant :



Rendement : 63,5%.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

Les résultats du Tableau XXII, indiquent qu'avec $Co_2(CO)_8$, la spécificité et la sélectivité de l'hydroformylation de l'isomère Z et de l'isomère E, sont du même ordre. La géométrie de l'oléfine de départ ne paraît pas avoir d'influence sur l'orientation de la réaction, lorsque la catalyse procède par l'intermédiaire des cobaltcarbonyles.

Avec les rhodiumcarbonyles, par contre, on constate que les résultats sont différents selon la géométrie de l'alkénylbenzène. A partir du stéréoisomère Z, à 120°C, deux aldéhydes sont majoritaires et se forment en proportions presque égales, il s'agit des aldéhydes isomères suivants :

le méthyl-2 phényl-3 butanal (érythro) et le phényl-4 pentanal.

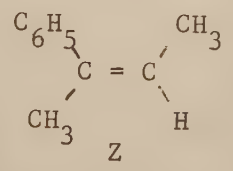
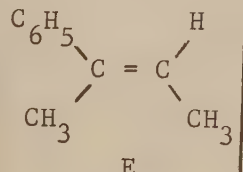
Ensuite, viennent par ordre d'importance décroissante, le phényl-3 pentanal et le diastéréoisomère thréo du méthyl-2 phényl-3 butanal.

TABLEAU XXII

HYDROFORMYLATION DU PHENYL-2 BUTENE-2-(Z)

Pression totale 160 bars - ($P_{H_2} = P_{CO}$)

$Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine - Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine

Oléfine	Précurseur Catalytique	Temp. (°C)	Durée (h)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes			
						$C_6H_5-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CHO$		$C_6H_5-CH(CH_2-CH_3)-CHO$	$C_6H_5-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CHO$
						Erythro	Thréo		
 Z	$Co_2(CO)_8$	120	7.45	99,0	25,9	0,4	0,3	9,7	15,2
	Rh/alumine	140	3.35	96,7	94,4	18,0	6,5	14,9	51,9
	Rh/alumine	120	7.45	82,0	97,8	33,9	4,4	6,8	32,9
 E	$Co_2(CO)_8$	120	7.05	99,0	27,6	0,4	0,3	10,1	16,5
	Rh/alumine	140	2.00	88,9	95,8	9,3	11,6	32,4	31,9
	Rh/alumine	120	8.40	91,8	96,9	7,4	14,2	41,8	25,6

Le fait d'opérer dans des conditions plus isomérisantes, à 140°C par exemple, augmente la proportion de phényl-4 pentanal au détriment du composé érythro.

3/ Discussion.

Les résultats obtenus avec les isomères Z et E du phényl-2 butène-2, semblent répondre en partie aux questions qui ont motivé cette étude stéréochimique.

Avec $Co_2(CO)_8$, les résultats de l'hydroformylation sont les mêmes, quelle que soit la géométrie de la molécule de départ :

- le taux d'hydrogénation est identique,

- la répartition des aldéhydes isomères est la même, que l'on parte de l'isomère E ou de l'isomère Z.

Nous avons des résultats totalement différents en ce qui concerne les essais avec le rhodium.

Si, comme on pouvait s'y attendre, la spécificité est aussi bonne avec le stéréoisomère Z qu'avec le E, on constate, par contre, des différences importantes en ce qui concerne la distribution des aldéhydes isomères.

Tout d'abord, on note que le diastéréoisomère érythro du méthyl-2 phényl-3 butanal, prédomine largement par rapport au thréo (33,9% pour 4,4%), lorsque l'on part de l'oléfine Z. Cela confirme la stéréospécificité de l'addition, puisque à partir de l'oléfine E, c'est le diastéréoisomère thréo qui prédomine.

Cependant, dans le cas du stéréoisomère Z, beaucoup moins stable que le E, la différence est plus grande et la réaction semble plus sélective.

Ces résultats confirment que les différences de répartition entre les deux diastéréoisomères, ne proviennent pas d'une épimérisation mais de la stéréochimie particulière de l'addition.

Le fait que l'on obtienne en majorité le dérivé thréo, à partir de l'isomère E, et l'érythro à partir du Z, confirme que l'hydroformylation procède par addition cis.

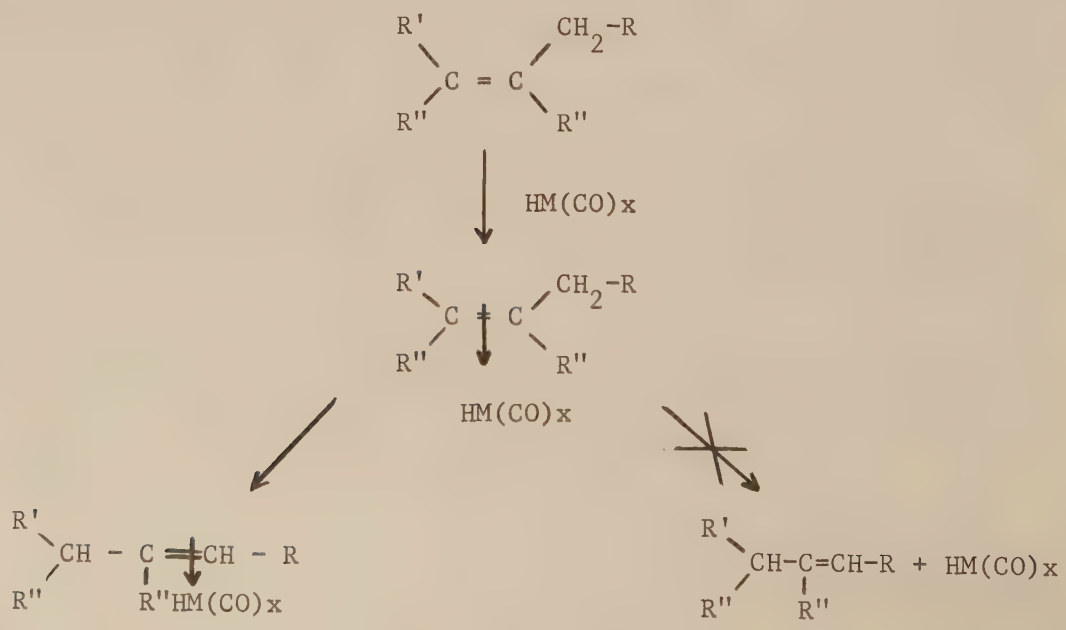
Si, dans chacun des cas, il apparaît une certaine proportion de l'autre diastéréoisomère, cela s'explique aisément par une isomérisation partielle, Z $\rightleftharpoons$ E, des oléfines au cours de la réaction.

Lorsque l'on compare la répartition des deux autres aldéhydes isomères, le phényl-3 pentanal et le phényl-4 pentanal, on constate qu'elle est totalement différente suivant que le composé éthylénique de départ est E ou Z :

- alors qu'à partir du phényl-2 butène-2-(E), le premier est plus abondant que le second, c'est le contraire à partir du phényl-2 butène-2-(Z).

D'ailleurs, dans le cas de l'isomère Z, les deux seuls aldéhydes qui se forment sont le diastéréoisomère érythro et le phényl-4 pentanal.

Ainsi, à partir de l'oléfine thermodynamiquement la moins stable, on a une réaction beaucoup plus sélective. Cette observation semble être en accord avec l'hypothèse selon laquelle, au cours de la synthèse OXO, il n'y aurait pas dissociation des complexes oléfine-métalcarbonyle, une fois qu'ils sont formés :



La stabilité de ces intermédiaires conditionnerait totalement l'évolution de la réaction, leur stabilité dépendant en partie de la géométrie de l'oléfine.

En conclusion, le mécanisme de réaction des rhodiumcarbonyles est sous la dépendance de la stéréochimie des alkénylbenzènes. Ces complexes catalysent à la fois, une réaction sélective et stéréospécifique, lorsque les oléfines présentent une stabilité thermodynamique suffisante.

Cependant, comment expliquer, d'une part, les différences observées entre le cobalt et le rhodium, et d'autre part, les différences de sélectivité constatées avec ce dernier.

Avec $Co_2(CO)_8$, l'absence de stéréospécificité n'implique pas nécessairement que l'addition n'est pas une addition cis ; à cause des phénomènes d'isomérisation il n'est pas possible d'en faire la preuve. Il n'est pas non plus possible de démontrer le contraire d'ailleurs.

Dans les exemples de la littérature que nous avons évoqués (oses, stéroïdes et norbornène), l'isomérisation de la double liaison n'est pas envisageable, alors qu'elle l'est dans le cas des oléfines que nous avons étudiées.

Dans le cas où $Co_2(CO)_8$ est utilisé comme précurseur catalytique, nous pensons pouvoir expliquer les phénomènes observés de la manière suivante : comme cela est très largement admis, une fois l'hydrocobaltcarbonyle formé, il y aurait formation d'un complexe π-oléfinique 1 et passage très rapide à un complexe σ, 2 ou 3, cela, quelle que soit la géométrie de l'oléfine (selon le schéma 2).

Le complexe σ 2, pourra, soit conduire au diastéréoisomère thréo après insertion de CO et hydrogénolyse, soit subir une isomérisation (schéma 3).

Par isomérisation, il ne donnera que deux complexes π . En raison du "principe de microréversibilité", si le départ d'hydrogène se fait sur le carbone porteur du phényle, il ne pourra conduire qu'au complexe π 1 de départ. Il pourra également

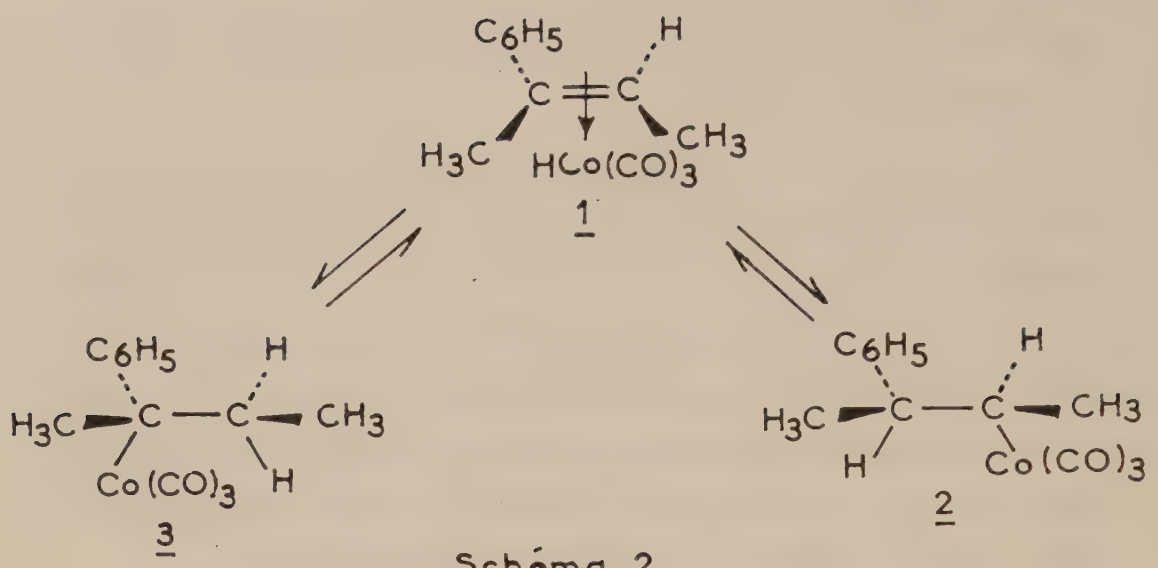
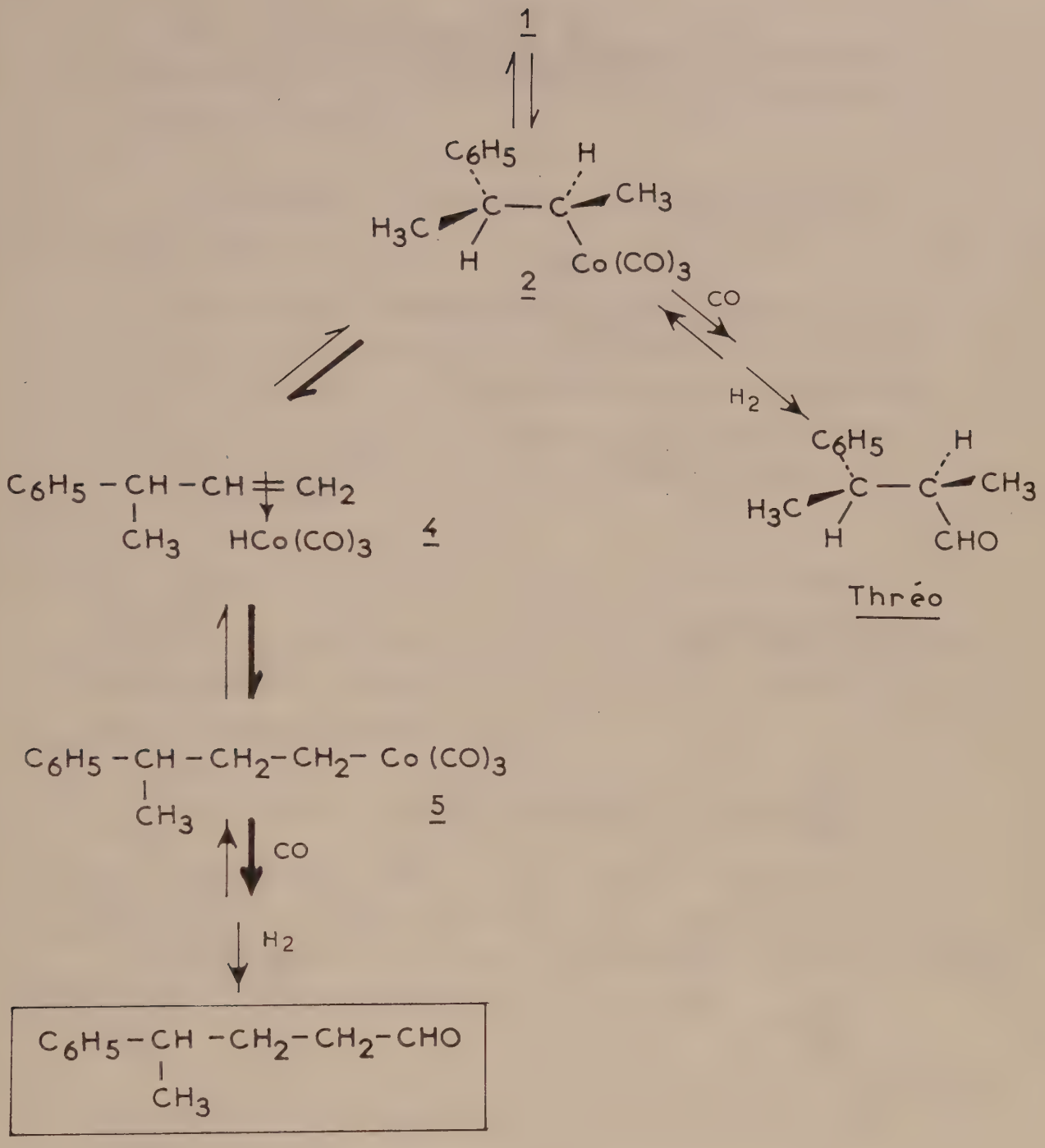


Schéma 2

donner le complexe π 4, ce qui est d'ailleurs plus probable, à cause de l'encombrement stérique plus faible que dans le complexe 1. Ce complexe 4, évoluera vers l'alkylcobaltcarbonyle 5, à partir duquel on aboutira au phényl-4 pentanal.

Pour qu'il y ait hydroformylation, le complexe σ 3, doit obligatoirement évoluer par isomérisation vers d'autres complexes (schéma 4). Il pourra redonner le complexe π de départ 1, mais également, à cause de la libre rotation autour de la liaison carbone-carbone, le complexe π 6 de l'oléfine isomère Z.

A partir de ce dernier l'évolution vers le complexe σ 7, suivie d'insertion de CO et d'une hydrogénolyse, aboutira au diastéréoisomère érythro.



Phényl - 4 pentanal

Schéma 3

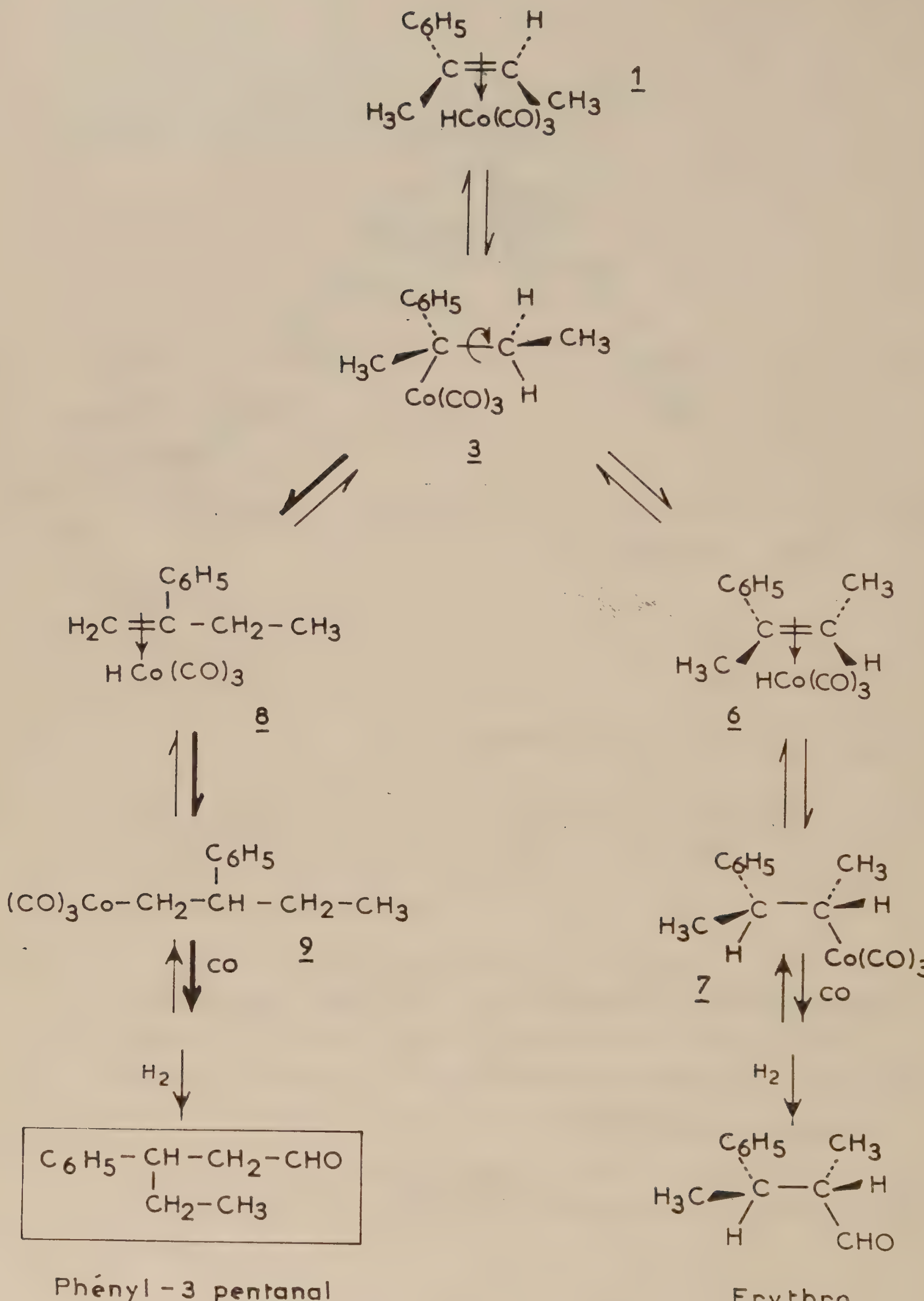


Schéma 4

Enfin, le complexe σ 3 pourra également conduire au complexe π 8, qui par l'intermédiaire de 9, évoluera vers le phényl-3 pentanal.

Un raisonnement identique peut s'appliquer au phényl-2 butène-2-(Z).

En conclusion, les propriétés fortement isomérisantes des cobaltcarbonyles permettraient de rendre compte de l'absence de stéréospécificité et de la non intervention de la géométrie de l'oléfine dans la distribution des deux aldéhydes isomères suivants : le phényl-4 pentanal et le phényl-3 pentanal (schéma général 5).

Quel que soit le stéréoisomère, il y a évolution des complexes σ de départ vers les espèces les plus stables, en l'occurence les alkylcobaltcarbonyles les moins ramifiés 5 et 9, pour lesquels la vitesse d'insertion de CO est supérieure à celle des alkylcobaltcarbonyles branchés.

Les rapports, $\frac{\text{constante de vitesse d'isomérisation}}{\text{constante de vitesse d'insertion de CO}}$,

étant beaucoup plus élevés pour les alkylcobaltcarbonyles 2 et 7, que pour les alkylcobaltcarbonyles 5 et 9, cela permet d'expliquer l'absence de stéréospécificité et de sélectivité de la réaction, lorsque $Co_2(CO)_8$ est le précurseur catalytique.

Les hypothèses formulées ci-dessus, sont d'ailleurs corroborées par les résultats de l'hydroformylation de l'α-éthylstyrène (voir chapitre II).

Comment expliquer qu'avec le rhodium, contrairement à ce que nous avons observé avec $Co_2(CO)_8$, l'hydroformylation soit stéréospécifique, et la sélectivité de la réaction sous la dépendance de la géométrie du substrat ?

Nous pensons qu'une influence assez nette de la géométrie de l'oléfine, sur l'orientation de l'addition de la molécule de complexe carbonylé d'une part, ainsi que les propriétés moins

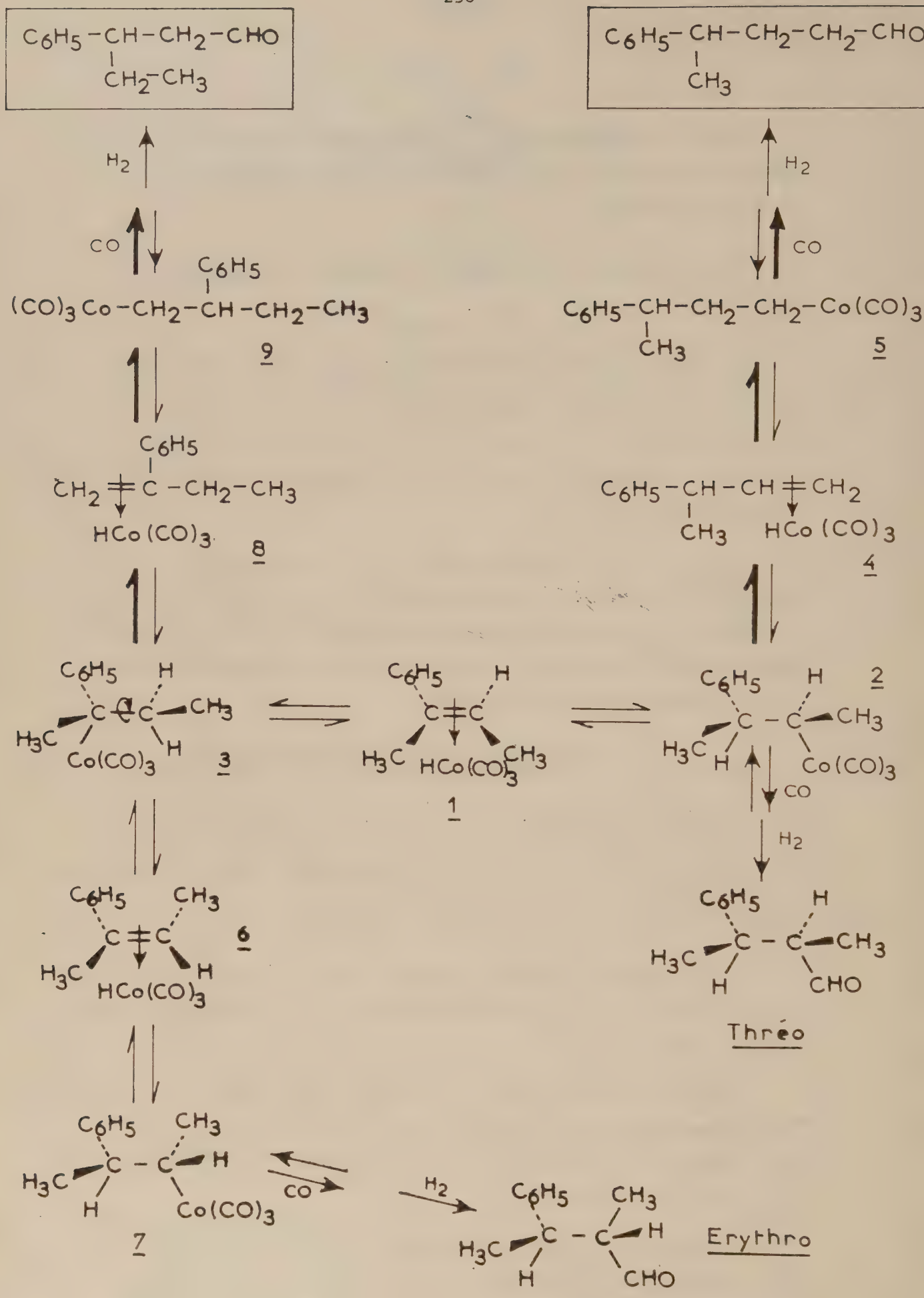


Schéma général 5

isomérisantes des rhodiumcarbonyles, par rapport à celles des cobaltcarbonyles d'autre part, sont à l'origine des phénomènes observés.

Suivant la disposition spatiale des groupements portés par la double liaison, la fixation de la partie métallique du complexe serait plus ou moins orientée, vers l'un ou vers l'autre des atomes de carbone de la double liaison.

A partir du phényl-2 butène-2-(Z), une fois le complexe π-oléfinique 10 formé, il évoluerait préférentiellement vers l'alkylrhodiumcarbonyle 12, plutôt que vers l'alkylrhodiumcarbonyle 13. Ce serait le contraire à partir de l'autre isomère géométrique E, dont le complexe π 11 donnerait l'alkylrhodiumcarbonyle 13, plutôt que le 14 (schéma 6).

Si on exprime les propriétés isomérisantes d'un métal carbonyle, par un rapport r de constantes de vitesses de réaction (k et k') :

$$r = \frac{k \text{ isomérisation (alkylmétalcarbonyle} \rightleftharpoons \text{complexe } \pi)}{k' \text{ insertion de CO}},$$

on peut avancer que ce rapport est plus faible dans le cas des alkylrhodiumcarbonyles ramifiés que dans celui des alkylcobaltcarbonyles de structure identique. Ainsi, à partir de l'isomère Z, l'alkyl-rhodiumcarbonyle 12, réagira principalement sous cette forme pour donner le diastéréoisomère érythro attendu (schéma 7).

Par isomérisation, ce complexe 12 ne peut donner que deux complexes π. Toujours en vertu du "principe de microréversibilité", s'il y a départ d'hydrogène à partir du carbone porteur du phényle, il donnera le complexe π de départ 10. Si c'est un hydrogène du méthyle adjacent au carbone lié au rhodium qui est prélevé, le complexe σ 12 conduira au complexe π 15, qui, stériquement moins encombré, se formera préférentiellement. Le complexe π 15 évoluera ensuite, par l'intermédiaire de 16, vers le phényl-4 pentanal.

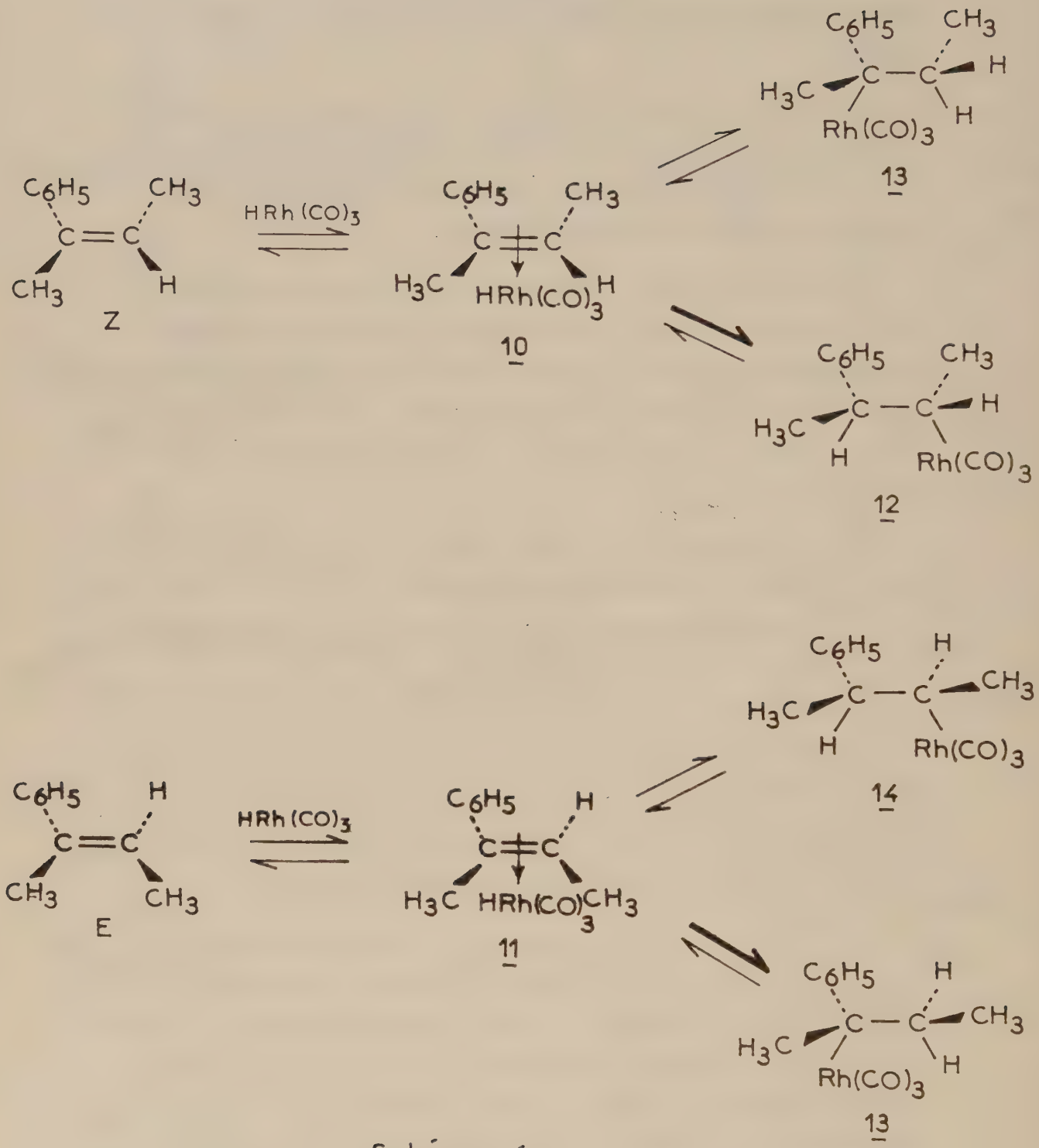


Schéma 6

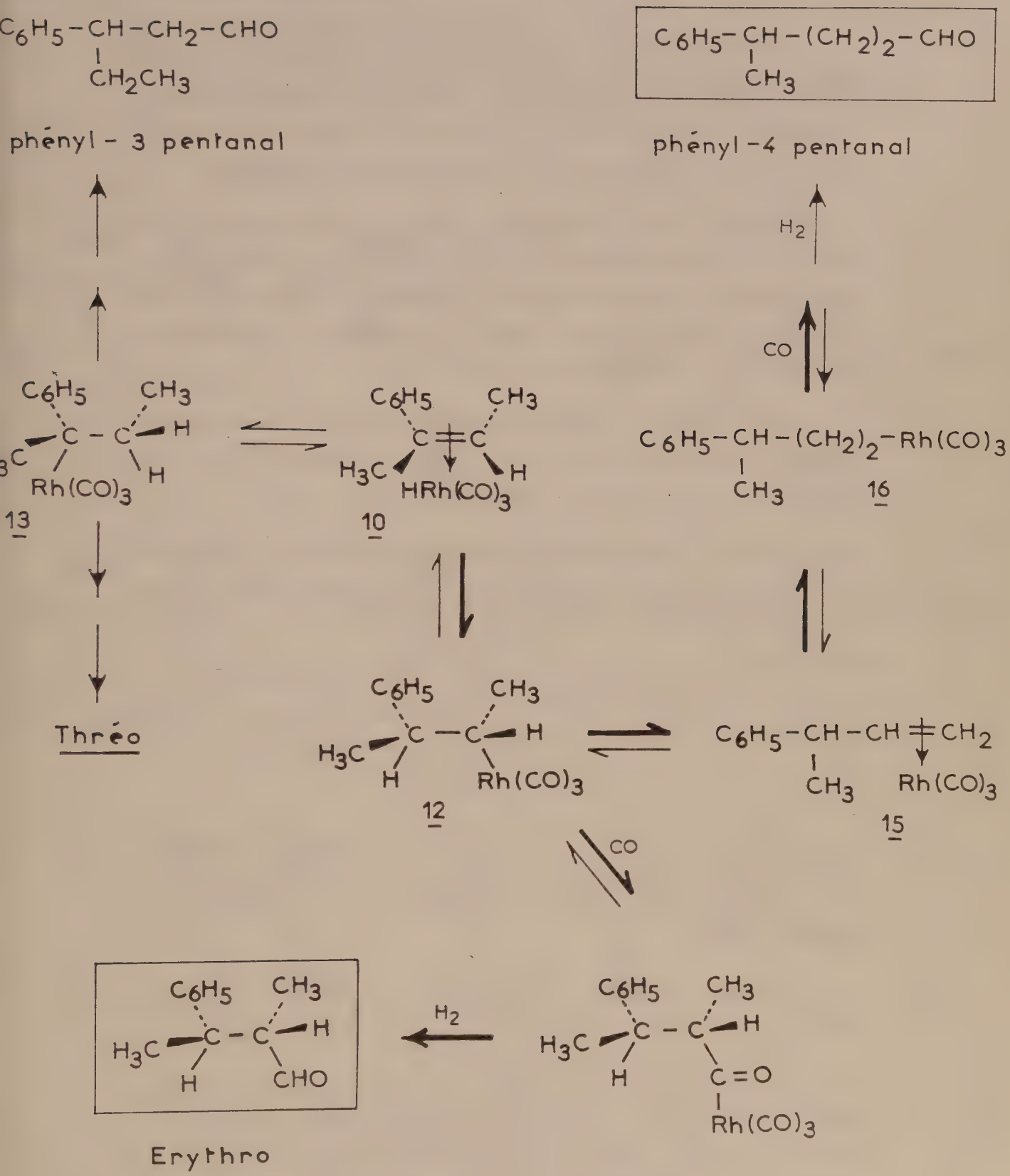

C6H5-CH-CH2-CHO
CH2CH3
phényl - 3 pentanal
C6H5-CH-(CH2)2-CHO
CH3
phényl -4 pentanal
H2
CO
C6H5 CH3
C - C H
H3C Rh(CO)3 H
13
C6H5 CH3
C=C
H3C HRh(CO)3 H
10
C6H5-CH-(CH2)2-Rh(CO)3
CH3
16
Thréo
C6H5 CH3
C - C H
H3C H Rh(CO)3
12
C6H5-CH-CH=CH2
CH3 Rh(CO)3
15
CO
C6H5 CH3
C - C H
H3C H CHO
Erythro
H2
C6H5 CH3
C - C H
H3C H C=O
Rh(CO)3

Schéma 7

Le fait que le phényl-4 pentanal et l'aldéhyde érythro se forment dans les mêmes proportions, malgré l'addition initiale sur le carbone 3 du phényl-2 butène-2-(Z), doit être imputé aux différences de vitesses d'insertion de CO ; l'alkylrhodiumcarbonyle 16 réagissant plus vite que le 12, parce que moins encombré.

Le schéma réactionnel proposé permet de rendre compte de la sélectivité importante obtenue avec l'oléfine Z ; la formation de l'aldéhyde thréo et du phényl-3 pentanal ne pouvant se faire qu'après plusieurs étapes à partir du complexe σ 13, et cela, seulement après isomérisation.

Dans le cas de l'hydroformylation du phényl-2 butène-2-(E), suivant l'hypothèse que nous avons émise, l'orientation de l'addition favoriserait la formation du complexe σ 13.

Pour que l'hydroformylation puisse se produire, ce complexe doit obligatoirement s'isomériser, la formation d'aldéhyde porté par un carbone tertiaire étant interdite (129).

L'isomérisation de 13 conduira, soit au complexe π 17, soit aux complexes π 10 et 11, à cause de la libre rotation autour de la liaison carbone-carbone, et de la présence des deux hydrogènes sur le carbone 3 (schéma 8).

De ces trois complexes, 17, stériquement moins encombré, se formera préférentiellement et évoluera vers le phényl-3 pentanal par l'intermédiaire de 18. Cela explique que ce soit le principal aldéhyde formé.

En ce qui concerne les complexes π , 10 et 11, ils pourront évoluer respectivement vers les aldéhydes érythro et thréo.

Le schéma réactionnel proposé expliquerait que l'on trouve, pour l'aldéhyde thréo, une sélectivité plus faible que celle attendue. En effet, seul un passage direct complexe π 11 ⟶ complexe σ 14, permet d'obtenir l'aldéhyde thréo seul. La proportion de diastéréoisomère thréo, supérieure à celle d'érythro, peut s'interpréter, cependant, si on admet que l'addition est moins

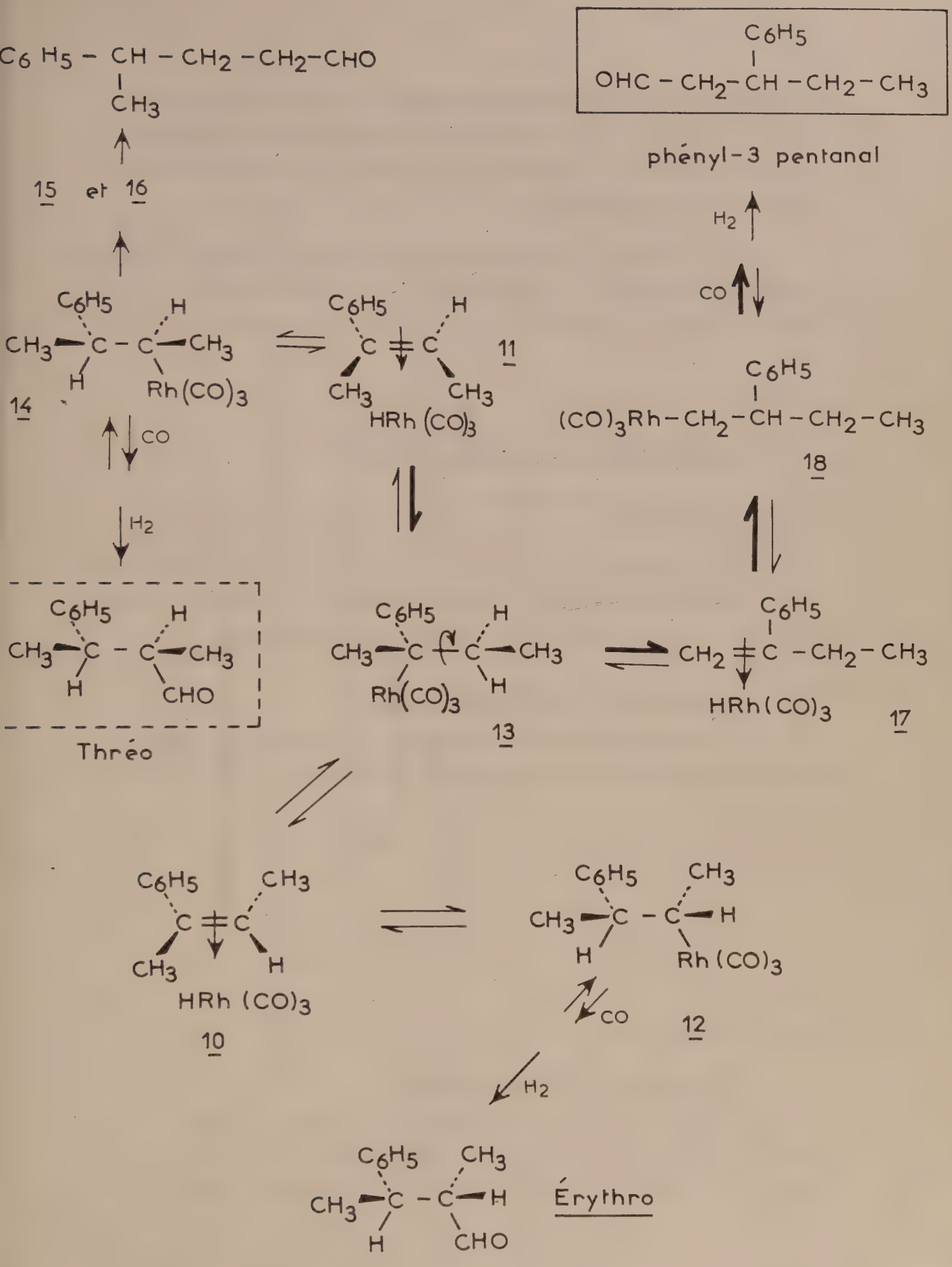

C6H5 - CH - CH2 - CH2 - CHO
CH3
15 et 16
C6H5 H
CH3 C - C CH3
H Rh(CO)3
14
CO
H2
C6H5 H
C ≠ C
CH3 CH3
HRh(CO)3
11
C6H5
OHC - CH2 - CH - CH2 - CH3
phényl-3 pentanal
H2
CO
C6H5
(CO)3Rh - CH2 - CH - CH2 - CH3
18
C6H5 H
CH3 C - C CH3
H CHO
Thréo
C6H5 H
CH3 C - C CH3
Rh(CO)3 H
13
C6H5
CH2 ≠ C - CH2 - CH3
HRh(CO)3
17
C6H5 CH3
C ≠ C
CH3 H
HRh(CO)3
10
C6H5 CH3
CH3 C - C H
H Rh(CO)3
CO
12
H2
C6H5 CH3
CH3 C - C H
H CHO
Érythro

Schéma 8

orientée avec le stéréoisomère E qu'avec le Z. Cette hypothèse sera, d'ailleurs, en partie corroborée lorsque nous comparerons les résultats de l'hydroformylation du cis- et du trans-propényl-benzène (paragraphe suivant).

Enfin, les proportions relativement élevées de phényl-4 pentanal, s'expliquent aisément si on considère que l'insertion de CO est plus rapide à partir du complexe σ 16, qu'à partir des complexes σ 14 et 12.

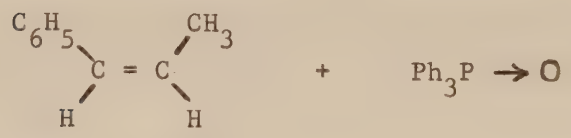
III.- HYDROFORMYLATION DU CIS-PROPENYLBENZENE.

A la suite des résultats obtenus avec les phényl-2 butènes-2 stéréoisomères E et Z, nous avons voulu examiner le comportement du cis-propénylbenzène par comparaison avec le trans-propénylbenzène, afin de vérifier si, pour ce couple d'isomères, la géométrie avait également une influence sur la répartition des aldéhydes.

1/ Préparation du cis-propénylbenzène.

Le cis-propénylbenzène a été obtenu par réaction de WITTIG entre le benzaldéhyde et l'éthylènephosphorane :

$$C_6H_5 - CHO + Ph_3P = CH - CH_3 \xrightarrow{(DMF)}$$



Rendement : 30%.

2/ Résultats de l'hydroformylation.

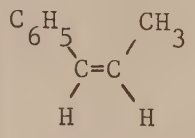
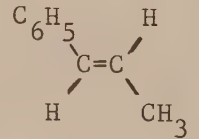
En présence de $Co_2(CO)_8$, les données du Tableau XXIII montrent que, quelle que soit la géométrie de l'oléfine de départ, on obtient la même répartition en aldéhydes isomères.

TABLEAU XXIII

HYDROFORMYLATION DU CIS-PROPENYLBENZENE

Pression totale 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$) - $Co_2(CO)_8$ 10^{-2} mole/mole oléfine

Rh 10^{-3} at.g/mole oléfine - Ph_3P 2.10^{-2} mole/mole oléfine

Oléfine	Précurseur Catalytique	Temp. (°C)	Durée (mn)	Taux de Conversion	Spécificité	Distribution des aldéhydes		
						$C_6H_5-CH(CH_2-CH_3)-CHO$	$C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-CHO$	$C_6H_5-(CH_2)_3-CHO$
 Cis	$Co_2(CO)_8$	110	720	100	41,5	28,3	2,5	10,7
	Rh/alumine	90	170	97,0	98,6	54,1	39,8	1,7
	$Rh-Ph_3P$	90	340	88,3	99,5	56,7	30,2	1,0
 Trans	$Co_2(CO)_8$	110	480	83,8	52,0	30,0	2,0	11,6
	Rh/alumine	90	150	100	94,3	67,9	24,5	1,9
	$Rh-Ph_3P$	90	70	94,5	92,2	80,3	11,9	0

On remarque, cependant, que le taux d'hydrogénation est légèrement supérieur dans le cas du cis-propénylbenzène.

Avec le rhodium les résultats obtenus indiquent, par contre, que la sélectivité par rapport à l'aldéhyde α-phénylé, est beaucoup moins importante avec le cis qu'avec le trans-propénylbenzène.

D'autre part, avec l'isomère cis, le fait d'opérer en présence de triphénylphosphine ne modifie pratiquement pas la distribution des aldéhydes isomères, ce qui n'est pas le cas avec le trans-propénylbenzène.

3/ Discussion.

Les résultats obtenus avec $Co_2(CO)_8$, confirment ce que nous avons observé jusqu'à présent, ainsi que les hypothèses formulées. La stéréochimie de la molécule n'influe pas sur la nature des aldéhydes isomères à cause des isomérisations se produisant au niveau des alkylcobaltcarbonyles.

Avec le rhodium, si on n'a pas des différences aussi nettes que dans le cas des phényl-2 butènes-2-(E)et-(Z), elles sont, cependant, assez significatives. Elles permettent d'affirmer que la géométrie de la molécule de départ influe sur la répartition des aldéhydes isomères.

Ces résultats viennent renforcer l'hypothèse que nous avons émise pour l'hydroformylation des phényl-2 butènes-2-(E)et-(Z), selon laquelle, l'addition de l'hydrure de rhodiumcarbonyle serait plus ou moins orientée suivant la géométrie de l'oléfine.

C O N C L U S I O N

Le but initial de notre travail était d'étudier les possibilités offertes par la réaction d'hydroformylation appliquée à des oléfines fonctionnelles, pour la préparation de composés nouveaux ou de composés difficilement accessibles par d'autres voies.

Dans le cas des dérivés de la chaîne oléique nous pensons avoir atteint le but fixé.

En effet, l'étude de l'hydroformylation de l'oléate de méthyle nous a permis de préciser l'influence des principaux facteurs de la réaction sur la nature des produits formés. Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir facilement, avec de bons rendements, des composés mono ou bifonctionnels dont la valorisation peut être envisagée.

Avec l'amino-1 octadécène-9 nous nous sommes heurté à des difficultés, mais l'étude de son comportement nous a permis de mieux connaître la réactivité des amines à longue chaîne avec les complexes carbonylés du cobalt.

Nous avons examiné les phénomènes d'isomérisation intervenant au cours de la réaction, et nous avons essayé de les interpréter, notamment dans le cas de l'oléate et des undécénoates de méthyle. La distribution des isomères éthyléniques trouvée est en assez bon accord avec celle que l'on peut prévoir approximativement à partir de la stabilité thermodynamique des principaux isomères.

La comparaison de la distribution des fonctions créées par hydroformylation avec celle des isomères éthyléniques, montre qu'il n'existe pas de relation cohérente entr'elles. Nous pensons pouvoir interpréter cette apparente anomalie par les différences de réactivité des complexes σ intermédiaires, intervenant au cours du cycle catalytique de la réaction.

Avec l'oléate de méthyle, nous avons vérifié que seuls les rhodiumcarbonyles, combinés aux phosphines, sont capables d'empêcher totalement le déplacement de la double liaison.

En cela, les rhodiumcarbonyles diffèrent des cobaltcarbonyles qui, en présence de phosphines, orientent toujours la réaction vers la formation d'aldéhydes normaux, quelle que soit l'oléfine de départ.

Au cours de ce travail, nous avons pu relever nombre d'autres différences entre catalyse par le cobalt et catalyse par le rhodium.

Ainsi, dans le cas des esters α,β-éthyléniques et des alkénylbenzènes, nous avons trouvé qu'il était souvent possible d'obtenir de bons rendements en produits d'hydroformylation, à condition de choisir le précurseur catalytique convenable.

Cette observation n'est pas sans intérêt, car, sur le plan pratique, il est primordial de diminuer les réactions secondaires, notamment l'hydrogénation qui peut devenir la réaction principale, selon la structure de l'oléfine de départ.

Les phénomènes observés sont souvent difficiles à expliquer. Nous avons tenté de le faire, en faisant appel à l'évolution des intermédiaires réactionnels les plus probables que sont les alkylcobalt et alkylrhodiumcarbonyles. En effet, la structure et la réactivité de ces complexes dépendent, à la fois, de la structure de l'oléfine de départ et des propriétés des métaux carbonyles mis en jeu.

En ce qui concerne la sélectivité de la réaction d'hydroformylation, avec les esters α,β-éthyléniques et les alkénylbenzènes, nous avons constaté qu'il est possible d'orienter la réaction vers la formation d'un seul aldéhyde. Pour cela, il est préférable d'utiliser le rhodium, plus réactif et moins isomérisant que le cobalt. Néanmoins, dans certains cas, les complexes du cobalt se révélent très sélectifs et permettent des synthèses que ne permettent pas ceux du rhodium.

L'hydroformylation d'alkénylbenzènes stéréoisomères catalysée par le rhodium, nous a conduit à conclure que la stéréochimie de l'addition est cis, et que la géométrie de l'oléfine a une

influence non négligeable sur l'orientation de l'addition.

Il n'en est pas de même avec les cobaltcarbonyles. Nous avons cherché à expliquer cette différence de comportement et nous avons proposé une interprétation des phénomènes observés, en faisant appel aux propriétés respectives de ces deux précurseurs.

Malgré les résultats obtenus, il est certain que plusieurs éléments manquent encore pour établir les règles générales permettant de prévoir le résultat de l'hydroformylation à partir d'une oléfine donnée.

A l'issue de ce travail, bien que de nombreuses questions restent encore sans réponse, nous espérons qu'une partie de nos résultats apportera des éléments nouveaux à la connaissance de la réaction d'hydroformylation.

Sur le plan de la synthèse, ce travail se solde par quelques résultats positifs qui devraient contribuer à faire admettre l'hydroformylation comme un procédé de laboratoire très souple et très commode, susceptible d'en remplacer avantageusement d'autres, pour l'obtention d'aldéhydes peu communs.

Il n'est pas impossible, d'ailleurs, que le nouveau courant qui se dessine dans le domaine des synthèses asymétriques par les complexes des métaux de transition, ne permette à l'hydroformylation de conquérir une place de choix en chimie organique préparative.

PARTIE EXPERIMENTALE

TECHNIQUES GENERALES

Les spectres infrarouge des composés décrits dans ce mémoire ont été effectués sur un spectrophotomètre "PERKIN ELMER, modèle 137 B". L'échantillon est placé soit entre deux lames de NaCl, soit en solution dans un solvant approprié, dans des cellules de NaCl de 0,5 mm d'épaisseur.

Les spectres de RMN ont été enregistrés avec, comme référence interne le tétraméthylsilane, et comme solvant le tétrachlorure de carbone. Nous avons utilisé les appareils "VARIAN A 60 et VARIAN HA 100". Les signaux sont donnés dans l'échelle δ ppm.

Les chromatographies en phase gazeuse ont été réalisées à l'aide, soit d'un appareil "Aérograph A 700" (détecteurs à ionisation de flamme ou à conductibilité thermique), soit d'un appareil "INTERSMATT IGC 15" (détecteur à conductibilité thermique), soit, enfin d'un appareil "VARIAN Aérograph 1200" (détecteur à ionisation de flamme) susceptible d'être équipé de colonnes capillaires. Les colonnes conventionnelles utilisées sont des colonnes de 10' · 1/8" ou de 10' · 1/4", remplies de chromosorb W 80/100 mesh, imprégné de 3 à 20% de phase stationnaire. Les principales phases stationnaires que nous avons employées sont :

- Le succinate de diéthylèneglycol (SDEG),
- L'adipate de polypropylène glycol (Réoplex 400),
- L'huile silicone SE 30,
- La résine Versamid 900.

Les colonnes capillaires utilisées sont des colonnes de 150' · 1/100", remplies soit de SDEG, soit de Versamid 900.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil AEI MS 9, les échantillons directement vaporisés dans la chambre d'ionisation et sous diverses tensions (12 et 70 eV).

Les analyses élémentaires ont été réalisées à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Marseille.

Les points de fusion non corrigés ont été mesurés avec l'appareil de TOTTOLI (BUCHI).

Les chromatographies sur couche mince ont été réalisées, sur plaques de Silicagel G, avec un mélange hexane-éther comme solvant de développement, et le mélange sulfochromique comme révélateur.

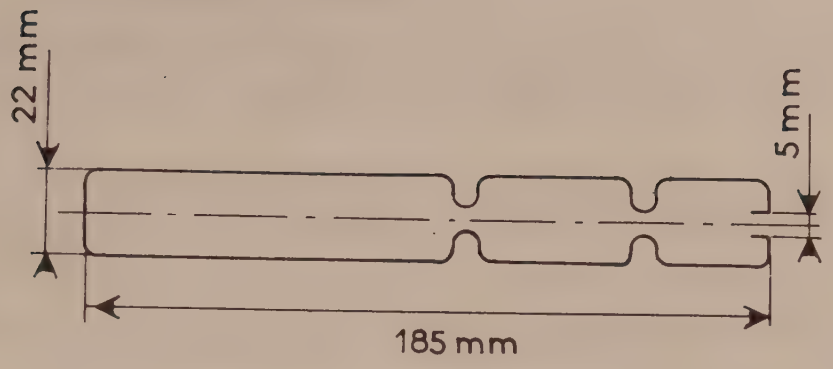
Pour le support argenté, nous avons utilisé le même révélateur et le benzène comme agent de développement. La préparation du support est effectuée en utilisant une solution de 3% d'$AgNO_3$ dans l'acétonitrile, dans laquelle on imprégne les plaques recouvertes de Silicagel G. Les plaques sont ensuite mises à l'étuve pendant 30 mn à 120°C, avant d'être utilisées.

Les déterminations quantitatives à partir des plaques ont été réalisées à l'aide d'un photodensitomètre intégrateur-enregistreur "VERNON" T.R.D.N.439.

Les méthodes d'analyses quantitatives que nous avons utilisées sont des méthodes classiques décrites par WOLFF (32).

Déroulement d'un essai d'hydroformylation :

Un poids connu d'oléfine et la quantité voulue de précurseur catalytique sous la forme choisie sont introduits, soit directement dans l'autoclave de 125 ml balayé par un léger courant d'azote, soit dans un tube de verre à étranglement (149) représenté ci-après.



L'emploi du tube de verre permet d'éviter la contamination par des traces de métaux provenant d'essais antérieurs.

L'autoclave est ensuite fermé et relié au compresseur. On purge deux fois le système avec de l'azote puis une fois avec de l'hydrogène. On admet ensuite de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans les proportions désirées jusqu'à la pression totale voulue.

L'autoclave est alors mis en place dans son enveloppe chauffante et le chauffage et l'agitation sont mis en route.

Lorsqu'on juge que la réaction est terminée, l'autoclave est sorti de son enveloppe, puis rapidement refroidi dans un bain d'eau.

L'appareil est ensuite décomprimé et purgé avec de l'azote. Son contenu est immédiatement analysé en IR, puis récupéré au moyen d'un solvant convenable, et traité pour éliminer le catalyseur.

Les essais d'isomérisation sous pression ont été effectués suivant le même protocole en présence du gaz désiré.

Elimination des métaux carbonyles :

Dans un ballon à fond plat à trois tubulures, muni d'un barreau aimanté et surmonté d'un réfrigérant, on introduit le produit

d'hydroformylation brut, en solution dans le solvant choisi (20 g/100 ml). Le ballon est ensuite placé dans un bain d'eau chaude sur un agitateur magnétique chauffant.

On met l'agitation et on ajoute, sous courant d'azote, un acide en solution dans le solvant choisi (20 à 100% d'acide en excès par rapport au métal ; H_2SO_4 solution aqueuse 0,1 à 5N, CH_3COOH solution aqueuse à 20%, $(COOH)_2$ solution à 5% dans l'éther).

Après décoloration totale de la phase organique, l'agitation est maintenue pendant 15 mn. On filtre, si cela est nécessaire, puis on transvase quantitativement le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. On extrait à l'éther, lave à l'eau jusqu'à neutralité, sèche sur Na_2SO_4 et évapore le solvant.

Préparation des précurseurs catalytiques :

Les composés non décrits ici sont des produits du commerce.

Laurate de cobalt :

Ce sel est préparé par double décomposition entre le laurate de sodium et l'acétate de cobalt.

Dans un erlen contenant 2,08 g (0,052 mole) de soude en solution dans 200 ml d'eau, on dissout 10 g (0,05 mole) d'acide laurique. Lorsque la solution est homogène, on ajoute en agitant, 7 g (0,028 mole) d'acétate de cobalt tétrahydraté. On laisse sous agitation pendant 2 h.

Après 12 h de repos, le précipité violet de laurate de cobalt est filtré et lavé abondamment à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres.

Le précipité est séché à poids constant sous vide, à 50°C. On obtient 11,2 g de laurate de cobalt qui se présente sous la forme d'une poudre violette que l'on stocke sous vide en présence de P_2O_5.

Rendement 98%.

Acétate de cobalt :

L'acétate de cobalt utilisé a été préalablement déshydraté par chauffage à 70°C, sous vide en présence de P_2O_5.

Comme le laurate, il est stocké sous vide dans les mêmes conditions.

Préparation du dicobaltoctacarbonyle (37) :

Dans un autoclave de 250 ml, on place 8 g de $CoCO_3$ (0,065 mole) et 100 ml d'hexane séché et distillé ainsi que 100 mg de $Co_2(CO)_8$. Après avoir purgé l'autoclave avec de l'azote, on admet des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène jusqu'à une pression totale de 190 bars. On chauffe alors, sous agitation, jusqu'à 150°C et on maintient cette température pendant 3h. On refroidit l'autoclave et on évacue les gaz. La solution brune est pipettée et filtrée sur papier filtre dans un erlen que l'on garde à -10°C, pendant une nuit. On élimine le filtrat par décantation et on sèche les cristaux, en faisant passer tout d'abord un courant d'oxyde de carbone dans l'erlen, puis en les écrasant rapidement entre deux feuilles de papier filtre. On obtient ainsi 7,5 g de cristaux rouge-orangé que l'on conserve sous atmosphère de CO à -20°C.

Rendement : 70%.
F : 51°C.

PREMIERE PARTIE

Préparation des dérivés de la chaîne octadécénique.

Les composés que nous avons utilisés étant, pour la plupart, des produits connus, nous nous bornerons le plus souvent à citer les références des articles où sont décrites leurs méthodes de préparation.

Acide oléique :

L'acide oléique est obtenu à partir d'huile d'olive par saponification. Après acidification et extraction, les acides gras sont purifiés par distillation et cristallisation fractionnées.

F : 13,6°C (litt. 13-14°C).

Oléate de méthyle :

L'oléate de méthyle est obtenu par estérification de l'acide oléique par le méthanol en présence d'acide sulfurique. Le produit est ensuite distillé sous pression réduite.

$Eb_{0,5}$ = 146°C.

Pureté supérieure à 98% par CPG.

Isomère cis d'après le spectre IR.

Cis-octadécène-9 ol-1 :

Cet alcool est préparé par réduction de l'oléate de méthyle par $LiAlH_4$ *(124).*

Tosylate de l'octadécène-9 ol-1 :

Nous avons utilisé l'action du chlorure de tosyle sur l'octadécène-9 ol-1 dans la pyridine (150).

Cis-octadécène-9 :

Nous avons réduit le tosylate de l'alcool oléique par $LiAlH_4$, selon DYEN (151).

Cis-cyano-1 heptadécène-9 :

La méthode habituellement employée (152) provoque la formation d'une certaine proportion d'isomère trans, aussi avons nous utilisé le procédé suivant :

50 g (0,18 mole) d'amide oléique préparée selon FORE (153), sont mis en contact avec 35 g (0,29 mole) de $SOCl_2$ dans 150 ml de benzène. On porte à reflux pendant 6 h sous courant d'N_2. On refroidit, puis on ajoute 300 ml de benzène et on traite par une solution aqueuse glacée de KOH à 50%.

On lave à neutralité, sèche et évapore.

Rendement : 85% après distillation.

Eb_2 = 168°C.

Pas d'absorption à 967 cm^{-1} en IR.

Trans-undécène-2 oate de méthyle :

Nous l'avons préparé par réaction de WITTIG à partir du nonanal et du bromoacétate d'éthyle, selon ISLER (81).

L'undécène-2 oate d'éthyle obtenu est saponifié et l'acide undécène-2 oïque est estérifié par le méthanol.

Rendement : 72% après distillation.

Trans-octadécène-2 oate de méthyle :

Nous avons utilisé la réaction de REFORMATSKY selon JENNER (154), entre l'hexadécanal obtenu par la réaction de KORNBLUM, d'après MAHADEVAN (155), et le bromoacétate d'éthyle.

L'hydroxy-ester obtenu est ensuite saponifié ; l'acide hydroxylé est libéré par acidification et extrait à l'éther.

L'acide hydroxy-3 octadécanoïque est ensuite déshydraté de la manière suivante :

110 g (0,30 mole) d'acide sont chauffés sous pression réduite (environ 40 mm Hg), en présence de 1 g de $KHSO_4$, pendant 15 à 20 mn. L'eau formée est éliminée au fur et à mesure par distillation. Lorsqu'il n'y a plus élimination d'eau, on améliore le vide et on distille l'acide octadécène-2 oïque.

L'acide ainsi obtenu est estérifié par le méthanol, puis redistillé sous vide.

Rendement : 87% par rapport à l'hydroxy-acide.

L'amino-1 octadécène-9 a été préparé selon COMEAU (156), et le N-méthyl et le N,N-diméthylamino-1 octadécène-9 d'après UCCIANI (124).

Uréides :

On a utilisé la méthode de SONN (123) légèrement modifiée.

On chauffe vers 80°C un mélange équimolaire d'urée et de l'amine à traiter, pendant 2h30, on refroidit puis on cristallise dans l'acétate d'éthyle.

Acétates d'alcools :

Les acétates d'alcools ont été préparés suivant PAQUOT (157).

Diméthylacétals :

Suivant la méthode de PRYDE (158).

Méthylation par Me_2SO_4 :

Nous avons utilisé la méthode décrite par GRAILLE (159).

Oxydations disruptives :

Suivant le type de substrat isomérisé, nous avons utilisé une des

trois méthodes suivantes :

1) Avec l'acide oléique et l'oléate de méthyle, la méthode de LEMIEUX (70).

2) Avec les undécène-2 et 11 oates de méthyle, la méthode mise au point par PELLOQUIN (67).

3) Avec l'octadécène-9, l'octadécène-9 ol-1 et le cyano-1 heptadécène-9, la méthode de von RUDLOFF (160), avec l'alcool tertiobutylique comme solvant.

Oxydation des produits d'hydroformylation des dérivés de la chaîne octadécénique :

Nous avons utilisé deux méthodes :

- Soit par barbotage d'O_2, pour les essais préparatifs (161).

- Soit par la méthode de SCHWAB (162), pour les essais destinés à déterminer la distribution des aldéhydes isomères.

Les acides sont ensuite débarrassés des produits non salifiables selon GRAILLE (159), puis estérifiés par CH_3OH, HCl.

Essais avec l'hydrure de cobalttétracarbonyle.

$HCo(CO)_4$ a été préparé selon le procédé décrit par KARAPINKA (43).

La préparation de $HCo(CO)_4$ et les essais effectués avec ce composé ont été réalisés avec le montage de la Figure 12.

La solution de $HCo(CO)_4$ dans l'hexane est prélevée du ballon A puis injectée, à l'aide d'une seringue, dans le ballon B ainsi que le composé à faire réagir.

DEUXIEME PARTIE

Méthyl-3 pentanolide-5 :

Dans le matériel utilisé pour les réactions d'hydroformylation, on fait réagir, pendant 5h à 300°C, 5 g (0,044 mole) de diméthyl-3,3 acrylate de méthyle avec 150 mg (0,44.10^{-3} mole) de $Co_2(CO)_8$, sous une pression de 160 bars ($P_{H_2} = P_{CO}$).

En fin de réaction, le produit est traité comme d'habitude.

La lactone est purifiée, soit par distillation ($Eb_{0,4}$: 44°C, rendement : 40%), soit par CPG préparative (Versamid 20% - 180°C - Débit H_2 : 8 l/h).

Méthyl-3 pentane diol-1,5 :

3 g (0,021 mole) de méthyl-3 formyl-4 butanoate de méthyle en solution dans 100 ml d'éther anhydre sont réduits par 1,2 g (0,015 mole) de $LiAlH_4$. En fin de réaction, l'excès d'hydrure est détruit par l'eau glacée et la solution est acidifiée par 100 ml d'HCl N. La phase aqueuse est saturée en NaCl, puis épuisée pendant 8h à l'éther, dans un extracteur continu. Après évaporation, on récupère 2,3 g de diol pratiquement pur.

Rendement : 93%.

Bisphényluréthane = F 146°C.

Méthyl-3 hydroxy-5 pentanoate de méthyle :

A 3 g (0,021 mole) de formyl-4 méthyl-3 butanoate de méthyle en solution dans 10 ml de méthanol neutre fraîchement distillé, on ajoute à 0°C, 0,39 g (0,010 mole) de $NaBH_4$. Après une heure de réaction, on dilue par 50 ml d'eau, acidifie par HCl N, puis sature par NaCl. La solution est extraite pendant 5h à l'éther, dans un extracteur continu.

On récupère ainsi 3 g de produit que l'on purifie par chromatographie sur colonne d'acide silicique (5 g d'acide silicique Mallinckrodt pour 100 mg d'hydroxyester brut, élution par le mélange hexane-éther 40/60).

Analyse : $C_7H_{14}O_3$ Calc. % : C 57,5 H 9,6

Tr. : 57,4 9,59.

β-méthyl cinnamate d'éthyle.

a) Acide hydroxy-3 phényl-3 butanoïque.

Dans les conditions de la réaction de REFORMATSKY, déjà utilisée pour la préparation de l'acide hydroxy-3 octadécanoïque, on fait réagir l'acétophénone sur le bromoacétate d'éthyle.

L'hydroxy-ester attendu est obtenu avec 92% de rendement.

Après saponification par KOH alcoolique 2N, acidification et extraction à l'éther, on récupère l'acide-alcool correspondant, que l'on déshydrate.

b) Déshydratation.

Dans un récipient à fond plat muni d'un système d'agitation magnétique, on met en contact 60 g (0,33 mole) d'acide hydroxy-3 phényl-3 butanoïque avec 100 ml d'HCl concentré. On agite pendant 2h, puis on dilue largement à l'eau, extrait à l'éther, lave à l'eau jusqu'à neutralité, sèche et évapore.

Après cristallisation dans l'hexane à -10°C, on récupère 38 g de cristaux.

Rendement : 70% par rapport à l'acide-alcool.

F : 97,5°C (litt. 98,5).

L'acide est ensuite estérifié par l'éthanol, puis distillé sous pression réduite.

Eb_5 : 116-120°C.

Phényl-3 butène-3 oate d'éthyle :

50 g (0,26 mole) d'hydroxy-3 phényl-3 butanoate d'éthyle, dont la préparation est décrite ci-dessus, sont chauffés sous 60 mm Hg, en présence de 0,5 g de $KHSO_4$. Après élimination de l'eau par distillation, on améliore le vide et on distille l'hydroxyester.

On obtient un mélange de β-méthyl cinnamate d'éthyle (35%) et de phényl-3 butène-3 oate d'éthyle (65%).

Après distillation sur colonne à remplissage efficace (PODBIELNIAK) on récupère une fraction homogène en CPG.

Rendement : 36% par rapport à l'hydroxyester.

β,β-diphénylacrylate d'éthyle :

On fait réagir le bromoacétate d'éthyle et la benzophénone, dans les conditions de la préparation de l'hydroxy-3 phényl-3 butanoate d'éthyle.

Après cristallisation dans l'acétone à -10°C, on obtient l'hydroxy-3 diphényl-3,3 propanoate d'éthyle (Rendement : 67%).

Par chauffage, sous pression réduite en présence de $KHSO_4$, on récupère après distillation, le β,β-diphénylacrylate d'éthyle avec 88% de rendement par rapport à l'hydroxyester.

$Eb_{0,3}$ = 134-142°C.

Isobuténylbenzène.

Phényl-1 méthyl-2 propanol-1 :

Dans un réacteur de 1l, équipé d'une ampoule, d'un réfrigérant surmonté d'un piège à $CaCl_2$ et d'un agitateur mécanique, on introduit 28 g (1,16 at.g) de magnésium en tournure et 50 ml d'éther anhydre.

A l'aide de l'ampoule on verse 10 ml d'un mélange constitué par 110,7 g (0,9 mole) de bromure d'isopropyle et 100 ml d'éther anhydre. Lorsque la réaction a démarré, on met l'agitation et on continue l'addition de manière à maintenir un reflux convenable. A la fin de l'addition, on laisse refluer pendant une heure, dans un bain-marie d'eau chaude.

On refroidit le réacteur à -20°C et on ajoute, goutte à goutte, 89 g (0,84 mole) de benzaldéhyde distillé, en solution dans 250 ml d'éther sulfurique.

Une fois l'addition terminée, on transvase le contenu du réacteur dans un bécher contenant de la glace, puis on ajoute lentement, en remuant, 200 ml d'une solution aqueuse de H_2SO_4 à 15%. On lave à neutralité, sèche sur Na_2SO_4 et évapore l'éther.

Rendement : 79%.

Déshydratation :

Dans un ballon, on place 90 g (0,6 mole) d'alcool, 500 ml de benzène et 210 g (1,38 mole) de P_2O_5 et on porte à reflux. On lave à neutralité, on évapore le benzène et on fait une première purification par chromatographie sur colonne d'alumine.

Le carbure est ensuite distillé sous vide à la colonne "PODBIELNIAK". Eb_{30} = 85-90°C.

Phényl-2 butène-2-(E).

Phényl-2 butanol-2 :

On opère de la même manière que pour la préparation du phényl-1 méthyl-2 propanol-1, par action du bromure d'éthyl-magnésium sur l'acétophénone. La seule différence réside ici, dans l'addition de l'acétophénone que l'on effectue à température ambiante. Le réacteur est refroidi lorsque l'éther commence à refluer.

Rendement : 70% par rapport à l'acétophénone.

Déshydratation :

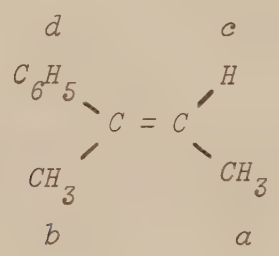
Après élimination de l'acétophénone n'ayant pas réagi par passage sur colonne d'alumine, on introduit dans un ballon, 300 ml de benzène, 2 g d'acide p.toluènesulfonique et 90 g (0,61 mole) de phényl-2 butanol-2, puis on porte à reflux pendant une heure.

On obtient de cette manière trois carbures isomères : le phényl-2 butène-2-(Z) (16%), l' ∝ -éthylstyrène (1,5%) et le phényl-2 butène-2-(E) (82,5%).

Après distillation sur colonne "PODBIELNIAK", on obtient le phényl-2 butène-2-(E) à l'état pur.

Rendement : 50%.

$Eb_{39} = 89°C.$



RMN :

a, multiplet, 3H, 1,74 ppm
b, multiplet, 3H, 1,95 ppm
c, multiplet, 1H, 5,75 ppm
d, massif, 5H, 7,19 ppm.

∝ -éthylstyrène.

Iodure de méthyltriphénylphosphonium.

Dans un ballon muni d'un système d'agitation, d'une ampoule et d'un réfrigérant, on place 131 g (0,5 mole) de triphénylphosphine dans 250 ml de benzène anhydre. On ajoute alors lentement, 71 g (0,5 mole) d'iodure de méthyle en solution dans 200 ml de benzène, puis on porte à reflux pendant 1h.

On refroidit et on filtre les cristaux obtenus que l'on lave abondamment à l'éther. Après séchage sous vide sur P_2O_5, on récupère 195 g de cristaux blancs.

Rendement : 96,5%.

Réaction de WITTIG.

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un système d'agitation magnétique, on introduit 200 ml d'éthanol anhydre et 10,5 g (0,46 at.g) de Na. On maintient à reflux, sous atmosphère d'azote, jusqu'à ce que tout le sodium ait réagit puis on élimine complètement l'alcool en le distillant sous vide.

On refroidit ensuite le ballon dans de la glace et, toujours sous atmosphère d'azote, on verse 200 ml de DMF fraîchement distillé sur P_2O_5, puis on introduit 195 g (0,48 mole) de sel de phosphonium.

On met l'agitation en route et après 30 mn, on additionne 64,3 g (0,48 mole) de propiophénone distillée.

On laisse réagir pendant 15h à température ambiante.

On dilue largement à l'eau et on extrait au pentane. L'oxyde de triphénylphosphine précipite et on l'élimine par filtration. Le filtrat est lavé à neutralité, séché et le pentane évaporé. Après passage sur colonne d'alumine, l'oxyde de triphénylphosphine qui reste est éliminé.

On récupère 62,5 g d' α -éthylstyrène que l'on distille avec une colonne à bande tournante (TRAYNARD-DAUTZ) :

Eb_{50} = 96°C.

Rendement : 80%.

Phényl-3 butène-1.

Comme l' α -éthylstyrène, nous l'avons préparé par réaction de WITTIG, entre le méthylènephosphorane et l'hydratropaldéhyde.

Eb_{54} = 90,5°C.

Rendement : 75%.

Diphényl-1,1 propène.

Diphényl-1,1 propanol-1.

Nous avons fait réagir la benzophénone sur le bromure d'éthylmagnésium, dans les conditions de préparation du phényl-2 butanol-2.

Rendement : 75%.

Déshydratation.

90 g (0,44 mole) de diphényl-1,1 propanol-1 et 150 ml d'HCl concentré sont maintenus en contact, sous agitation énergique, pendant 1h. Ensuite, on dilue largement à l'eau et on extrait avec de l'hexane, lave à neutralité, avec K_2CO_3 à 10% dans l'eau, puis de nouveau à l'eau jusqu'à neutralité.

Après séchage sur Na_2SO_4 et évaporation de l'hexane, on récupère 85 g de produit contenant des traces de benzophénone qui sont éliminées par passage sur une colonne d'alumine. Après distillation sous pression réduite, on récupère 71,5 g de diphényl-1,1 propène.

Rendement : 84% par rapport à l'alcool.

Eb_{12} : 136-140°C.

Phényl-2 butène-2-(Z).

Nous avons utilisé la réaction de WITTIG, entre l'acétophénone et l'éthylène phosphorane.

Bromure d'éthyltriphénylphosphonium.

Dans un ballon de 1l, muni d'un réfrigérant à circulation d'alcool à -15°C, on place 131 g (0,5 mole) de triphénylphosphine et 65 g (0,6 mole) de bromure d'éthyle. On porte à reflux pendant 18h. Les cristaux (133 g) sont lavés abondamment à l'éther, puis séchés sous vide.

Rendement : 71,5%.

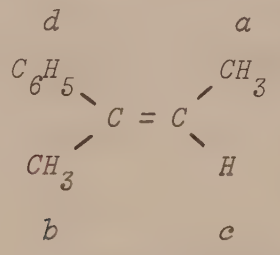
Réaction de WITTIG.

On opère dans les conditions décrites pour la préparation de l' α *-éthylstyrène.*

Le produit obtenu contient, à côté de l'isomère Z, un peu d'isomère E; on le purifie par distillation sur une colonne à bande tournante.

Rendement en phényl-2 butène-2-(Z) : 63,5%, par rapport à l'acétophénone.

Eb_{39} *: 79-82°C.*



RMN :

a, quadruplet dédoublé, 3H, 1,58 ppm, J_{ac} *= 6,8 Hz,* J_{ab} *= 1,5 Hz*

b, multiplet, 3H, 2,1 ppm

c, multiplet, 1H, 5,5 ppm

d, massif, 5H, 7,17 ppm.

Trans-propénylbenzène.

43 g (0,36 mole) d'allylbenzène (Fluka), sont chauffés dans un autoclave pendant 5h à 190°C, sous 160 bars de CO (pression mesurée à 22°C), en présence de 1,25 g (0,0036 mole) de $Co_2(CO)_8$.

Après refroidissement, évacuation du CO et purge à l'azote, on traite le produit fortement coloré en brun, par l'acide oxalique en solution dans l'éther. Après lavage à neutralité, on sèche et évapore l'éther.

On récupère 42 g de produit, contenant environ 90% d'isomère trans.

Après deux distillations sur une colonne à bande tournante, on obtient 22 g de produit pur.

Rendement : 60-70%

Eb_{53} = 92°C

IR : γ *(CH) 961* cm^{-1}.

Cis-propénylbenzène.

Dans les conditions décrites pour la préparation du phényl-2 butène-2-(Z), on fait réagir le benzaldéhyde et l'éthylènephosphorane.

Le cis-propénylbenzène est obtenu, après distillation, avec un rendement de 30%.

Eb_{53} = 84°C

IR : pas d'absorption à 961 cm^{-1}.

BIBLIOGRAPHIE

(1) O. ROELEN, Brevet Allemand 849.548, (1938).

(2) O. ROELEN, Angew. Chem., 1948, 60 (No3), 62.

(3) I. WENDER, H.W. STERNBERG et M. ORCHIN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 3041.

(4) H.W. STERNBERG, I. WENDER, R.A. FRIEDEL et M. ORCHIN, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 2717.

(5) W.F. EDGELL et G. GALLUP, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 5762.

(6) W.F. EDGELL et G. GALLUP, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4188.

(7) W.F. EDGELL, C. MAGEE et G. GALLUP, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4185.

(8) F.A. COTTON et G. WILKINSON, Chem. and Ind., 1956, p. 1305.

(9) G. NATTA, R. ERCOLI, S. CASTELLANO et F.H. BARBIERI, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4049.

(10) A.R. MARTIN, Chem. and Ind., 1954, p. 1536.

(11) R.F. HECK, D.S. BRESLOW, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 4023.

(12) F. UNGVARY et L. MARKO, J. Organometal. Chem., 1969, 20, 205.

(13) R.F. HECK, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 657.

(14) L. MARKO, G. BOR, G. ALMASY et P. SZABO, Brennstoff-Chem., 1963, 44, 184.

(15) R.F. HECK et D.S. BRESLOW, Chem. and Ind., 1960, p. 467.

(16) R.F. HECK et D.S. BRESLOW, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 750.

(17) R.F. HECK et D.S. BRESLOW, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2499.

(18) T.H. COFFIELD, J. KOZIKOWSKI et R.D. CLOSSON, Proc. of Int. Conf. on Coordn. Chem., Chem. Soc. Spec. Publn. No. 13, 1959, 126.

(19) Z. NAGY-MAGOS, G. BOR et L. MARKO, J. Organometal. Chem., 1968, 14, 205.

(20) R.F. HECK, Advances in Organometallic Chemistry, F.G.A. STONE et R. WEST Ed., Academic Press, New York, 1966, Vol. 4, p. 243.

(21) F. CALDERAZZO, R. ERCOLI et G. NATTA, Organic Synthesis via Metal Carbonyls, I. WENDER et P. PINO Ed., Interscience, New York, 1968, Vol. 1, p. 251.

(22) A.J. CHALK et J.F. HARROD, Advances in Organometallic Chemistry, F.G.A. STONE et R. WEST Ed., Academic Press, New York, 1968, Vol. 6, p. 128.

(23) H. ADKINS et G. KRSEK, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3051.

(24) G. NATTA et E. BEATI, Brevet Anglais 646.424, (1950), Chem. Abstr., 1951, 45, 5714.

(25) W.F. GRESHAM, R.E. BROOKS et W.M. BRUNER, Brevet Anglais 614.010, (1948).

(26) C.H. Mc KEEVER, Brevet Américain 2.599.468, (1952).

(27) H. LEMKE, Rev. Franç. Corps Gras, 1956, 3, No Spécial Semaine d'Information sur les Acides Gras, p. 65.

(28) G. DUPONT, P. PIGANIOL et J. VIALLE, Bull. Soc. chim., 1948, p. 529.

(29) S. KODAMA, I. TAMIGUCHI, J. chem. Soc. Japan, Ind. chem. sect., 1954, 57, 395.

(30) G. NATTA et E. BEATI, Chim. e Ind., 1945, 27, 84.

(31) R.A. FRIEDEL, I. WENDER, S.L. SHUFLER et H.W. STERNBERG, J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 3951.

(32) J.P. WOLFF, Manuel d'Analyse des Corps Gras, AZOULAY Ed., Paris, 1968.

(33) J. FALBE, Carbon Monoxide in Organic Syntheses, Springer-Verlag, Berlin, 1970, p. 25.

(34) H. LEMKE, Génie Chimique, 1963, 89 (No 4), 118.

(35) R. LAÏ, M. NAUDET et E. UCCIANI, Rev. Franç. Corps Gras, 1966, 13, 737.

(36) T.G. JONES, M.C. FUQUA et C.M. DOWNS, Brevet Américain 2.757.200, (1956).

(37) I. WENDER, H.W. STERNBERG, S. METLIN et M. ORCHIN, Inorganic Syntheses, T. MOELLER Ed., Mc GRAW-HILL Inc., New York, 1957, Vol. V, p. 190.

(38) V.L. HUGHES et I. KIRSHENBAUM, Ind. Engng Chem., 1957, 49, 1999.

(39) J. FALBE, Carbon Monoxide in Organic Syntheses, Springer-Verlag, Berlin, 1970, p. 68.

(40) C.L. ALDRIDGE et H.B. JONASSEN, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 886.

(41) J. FALBE, Carbon Monoxide in Organic Syntheses, Springer-Verlag, Berlin, 1970, p. 30 et 31.

(42) R. IWANAGA, Bull. chem. Soc. Jap., 1962, 35, 778.

(43) G.L. KARAPINKA et M. ORCHIN, J. org. Chem., 1961, 26, 4187.

(44) C.W. BIRD, Chem. Rev., 1962, 62, 283.

(45) P. PINO, F. PIACENTI et P. NEGGIANI, Chem. and Ind., 1961, p. 1400.

(46) F. PIACENTI, P. PINO, R. LAZZARONI et M. BIANCHI, J. chem. Soc., (C), 1966, p. 488.

(47) L. MARKO, Proc. Chem. Soc., 1962, p. 67.

(48) R.F. HECK, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1460.

(49) G. NATTA, R. ERCOLI et S. CASTELLANO, Chim. e Ind., 1955, 37, 6.

(50) J. FALBE, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer-Verlag, Berlin, 1967, p. 15.

(51) J. FALBE, Carbon Monoxide in Organic Syntheses, Springer-Verlag, Berlin, 1970, p. 33.

(52) I. WENDER, S. METLIN, S. ERGUN, H.W. STERNBERG et M. GREENFIELD, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 5401.

(53) M. ORCHIN et W. RUPILIUS, Catalysis Reviews, H. HEINEMANN Ed., M. DEKKER Inc., New York, 1972, Vol. 6, p. 85.

(54) M. ORCHIN et W. RUPILIUS, Catalysis Reviews, H. HEINEMANN Ed., M. DEKKER, Inc., New York, 1972, Vol. 6, p. 99.

(55) J. FALBE, Carbon Monoxide in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin, 1970, p. 37.

(56) P. PINO, S. PUCCI et F. PIACENTI, Chem. and Ind., 1963, p. 294.

(57) P. PINO, S. PUCCI, F. PIACENTI, G. DELL'AMICO, J. chem. Soc., (C), 1971, p. 1640.

(58) I.J. GOLDFARB et M. ORCHIN, Advances in Catalysis, Academic Press, New York, 1957, Vol. 9, p. 607.

(59) L. ROOS et M. ORCHIN, J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 5502.

(60) F.D. MANGO, Advances in Catalysis, Academic Press, New York, 1969, Vol. 20, p. 291.

(61) R. CRAMER et R.V. LINDSAY, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3534.

(62) R. GOETZ et M. ORCHIN, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1549.

(63) G.F. EMERSON et R. PETTIT, J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 4591.

(64) Y. TAKEGAMI, C. YOKOKOWA, Y. WATANABE, H. MASADA et Y. OKUDA, Bull. chem. Soc. Jap., 1964, 37, 1190.

(65) B. FELL, P. KRINGS et F. ASINGER, Chem. Ber., 1966, 99, 3688.

(66) P. TAYLOR et M. ORCHIN, J. Organometal. Chem., 1971, 26, 389.

(67) A. PELLOQUIN et E. UCCIANI, Rev. Franç. Corps Gras, 1973, 20, 557.

(68) F.B. GUNSTONE et I.A. ISMAIL, Chem. and Phys. Lipids, 1967, 1, 209.

(69) F.B. GUNSTONE et I.A. ISMAIL, Chem. and Phys. Lipids, 1967, 1, 376.

(70) R.U. LEMIEUX et E. von RUDLOFF, Can. J. Chem., 1955, 33, 1701.

(71) E. UCCIANI, J. CHOUTEAU et M. NAUDET, Bull. Soc. chim., 1960, p. 1511.

(72) T.P. HILDITCH, The Chemical Constitution of Natural Fats, JOHN WILEY and Sons Inc., New York, 1944, p. 318.

(73) T. RÜLL, Bull. Soc. chim., 1964, p. 2680.

(74) W.H. CLEMENT et M. ORCHIN, Ind. Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1965, 4 (No 4), 283.

(75) G. NATTA, P. PINO et R. ERCOLI, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 4496.

(76) L. ROOS et M. ORCHIN, J. org. Chem., 1966, 31, 3015.

(77) W.T. HENDRIX, F.G. COWHERD et J.L. von ROSENBERG, Chem. Comm., 1968, p. 97.

(78) R. DAMICO et T.J. LOGAN, J. org. Chem., 1967, 32, 2356.

(79) V. MAHADEVAN, Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, R.T. HOLMAN Ed., Pergamon Press, New York, 1970, Vol. XI, Part. I, p. 115.

(80) R. DAMICO, J. org. Chem., 1968, 33, 1550.

(81) O. ISLER, H. GUTMANN, M. MONTAVON, R. RÜEGG, G. RYSER et P. ZELLER, Helv. chim. Acta, 1957, 40, 1242.

(82) T.A. MANUEL, J. org. Chem., 1962, 27, 3941.

(83) F.D. ROSSINI, Chemical Thermodynamics, JOHN WILEY and Sons Inc., New York, N.Y., 1950, p. 439.

(84) Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, American Petroleum Institute Research Project 44, Table 23 - 2 - (5. 1201).

(85) G.J. JANZ, Thermodynamic Properties of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1967.

(86) J.D. COX et G. PILCHER, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York, 1970.

(87) E.N. FRANKEL, S. METLIN, W.H. ROHWEDDER et I. WENDER, J. amer. Oil Chemists' Soc., 1969, 46, 133.

(88) E.N. FRANKEL, J. amer. Oil Chemists' Soc., 1971, 48, 248.

(89) D. COMEAU, Thèse de Spécialité, Mention Chimie Appliquée, Marseille, 1971.

(90) D. COMEAU, R. LAÏ, C. CHARLOT et E. UCCIANI, Bull. Soc. chim., 1972, p. 4163.

(91) C.E.A., Spectrométrie de masse en chimie analytique, DUNOD, Paris, 1969, p. 59.

(92) R. LAÏ, D. COMEAU, E. UCCIANI et M. NAUDET, Chem. Phys. Lipids, 1973, 10, 291.

(93) H. KOCH, Fette Seifen Anstr. Mitt., 1957, 59, 493.

(94) H. KOCH et W. HAAF, Ann. Chem., 1958, 618, 251.

(95) E.T. ROE et D. SWERN, J. amer. Oil Chemists' Soc., 1960, 37, 661.

(96) H. WAKAMATSU, Nippon Kagaku Zasshi, 1964, 85 (3), 227.

(97) J. FALBE, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer-Verlag, Berlin, 1967, p. 21.

(98) K.J. VERYARD, Brevet Anglais 801.734, (1956).

(99) J. FALBE, Synthesen mit Kohlenmonoxyd, Springer-Verlag, Berlin, 1967, p. 33.

(100) R. LAÏ et E. UCCIANI, C.R. Acad. Sci., C, 1971, 273, 1368.

(101) R. LAÏ et E. UCCIANI, Symp. Chem. Hydroformylation Relat. React., Proc., 1972, p. 41, Chem. Abstr., 1972, 77, 377.

(102) J. FALBE et N. HUPPES, Brennstoff - Chem., 1967, 48, 46.

(103) B. HEIL et L. MARKO, Chem. Ber., 1969, 102, 2238.

(104) B. FELL et W. RUPILIUS, Tetrahedron Letters, 1969, p. 2721.

(105) J.A. OSBORN, G. WILKINSON et J.F. YOUNG, Chem. Commun., 1965, p. 17.

(106) D. EVANS, J.A. OSBORN et G. WILKINSON, J. chem. Soc., (A), 1968, p. 3133.

(107) C.K. BROWN et G. WILKINSON, J. chem. Soc., (A), 1970, p. 2753.

(108) R.L. PRUETT et J.A. SMITH, J. org. Chem., 1969, 34, 327.

(109) J.M. CRADDOCK, A. HERSHMANN, F.E. PAULIK et J.F. ROTH, Ind. Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1969, 8 (No 3), 291.

(110) L.H. SLAUGH et R.D. MULLINEAUX, J. Organometal. Chem., 1968, 13, 469.

(111) B. FELL, W. RUPILIUS et F. ASINGER, Tetrahedron Letters, 1968, p. 3261.

(112) F. ASINGER, B. FELL et W. RUPILIUS, Ind. Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1969, 8 (No 2), 214.

(113) E.N. FRANKEL, F.L. THOMAS et W.K. ROHWEDDER, Ind. Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1973, 12 (No 1), 47.

(114) E.R. TUCCI, Ind. Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1970, 9 (No 4), 516.

(115) M. BIANCHI, E. BENEDETTI et F. PIACENTI, Chim. e Ind., 1969, 51, 613.

(116) F. PIACENTI, M. BIANCHI, E. BENEDETTI et P. FREDIANI, J. Organometal. Chem., 1970, 23, 257.

(117) P. SZABO, L. FEKETE, G. BOR, Z. NAGY-MAGOS et L. MARKO, J. Organometal. Chem., 1968, 12, 245.

(118) W. RUPILIUS, J.J. Mc COY et M. ORCHIN, Ind. Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1971, 10 (No 2), 142.

(119) A. ROSENTHAL et I. WENDER, Organic Syntheses via Metal Carbonyls, I. WENDER et P. PINO Ed., Interscience, New York, 1968, Vol. 1, p. 439.

(120) R. LAÏ et E. UCCIANI, Journée des Organométalliques, Soc. chim., Marseille, 1970. Bimensuel Soc. chim., Octobre 1970, No 14b, p. 33.

(121) J.W. COPENHAVER et M.H. BIGELOW, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, Reinhold Pub. Corp., New York, N. Y., 1949, p. 289.

(122) A.I. VOGEL, Practical Organic Chemistry, LONGMANS Ed., 1962, p. 655.

(123) A. SONN, Chem. Ber., 1914, 47, 2437.

(124) E. UCCIANI, R. PIANTONI et M. NAUDET, Chem. Phys. Lipids, 1968, 2, 240.

(125) A. ROSENTHAL et I. WENDER, Organic Syntheses via Metal Carbonyls, I. WENDER et P. PINO Ed., Interscience, New York, 1968, Vol. 1, p. 446.

(126) J. PALAGYI et L. MARKO, J. Organometal Chem., 1969, 17, 453.

(127) J.A. BERTRAND, C.L. ALDRIDGE, S. HUSEBYE et H.B. JONASSEN, J. org. Chem., 1964, 29, 790.

(128) R.W. GOETZ et M. ORCHIN, J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2782.

(129) M. KEULEMANS, A. KWANTES et Th. van BAVEL, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1948, 67, 298.

(130) J. FALBE, N. HUPPES et F. KORTE, Chem. Ber., 1964, 97, 863.

(131) J. FALBE et N. HUPPES, Brennstoff-Chem., 1967, 48, 24.

(132) R.I. LONGLEY, Jr. et W.S. EMERSON, Organic Syntheses, JOHN WILEY and Sons Inc., New York, 1963, Coll. Vol. IV, p. 660.

(133) H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI et D.H. WILLIAMS, Mass Spectrometry of Organic Compounds, HOLDEN-DAY Inc., 1967, p. 206.

(134) Y. TAKEGAMI, C. YOKOKAWA, Y. WATANABE et Y. OKUDA, Bull. chem. Soc. Jap., 1964, 37, 181.

(135) Y. TAKEGAMI, C. YOKOKOWA, Y. WATANABE, H. MASADA et Y. OKUDA, Bull. chem. Soc. Jap., 1965, 38, 787.

(136) L. TANGUY, Thèse de Doctorat de Spécialité, Mention Chimie Appliquée,Marseille, en préparation.

(137) J. FALBE, Carbon Monoxide in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin, 1970, p. 24.

(138) E.R. TUCCI, Ind. Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1969, 8 (No 2), 215.

(139) H. ADKINS et G.J. KRSEK, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 383.

(140) N.S. IMYANITOV, D.M. RUDKOWSKII, Petrol. Chem. (URSS), 1964, 3 (No 1), 91, Chem. Abstr., 1964, 60, 9072.

(141) G.E.P. BOX et K.P. WILSON, J. Roy. Statist. Soc., 1951, B 13, 1.

(142) E. UCCIANI, G. CECCHI et R. PHAN TAN LUU, Rev. Franç. Corps Gras, 1972, 19, 383.

(143) C.A. KINGSBURY et W.B. THORNTON, J. org. Chem., 1966, 31, 1000.

(144) A. ROSENTHAL et D. ABSON, Canad. J. Chem., 1964, 42, 1811.

(145) A. ROSENTHAL et H.J. KOCH, Canad. J. Chem., 1965, 43, 1375.

(146) A.L. NUSSBAUM, T.L. POPPER, E.P. OLIVETO, S. FRIEDMAN et I. WENDER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1228.

(147) P.F. BEAL, M.A. REBENSTORF et J.E. PIKE, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1231.

(148) W.E. FICHTEMAN et M. ORCHIN, J. org. Chem., 1969, 34, 2790.

(149) G. CECCHI et E. UCCIANI, Rev. Franç. Corps Gras, 1972, 19, 289.

(150) D. SWERN, E.F. JORDAN et H.B. KNIGHT, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1673.

(151) M.E. DYEN, H.C. HAMANN et D. SWERN, J. amer. Oil Chemists' Soc., 1966, 43, 581.

(152) G. REUTENAUER et C. PAQUOT, C.R. Acad. Sci., 1946, 223, 578.

(153) S.P. FORE et G. SUMRELL, J. amer. Oil Chemists' Soc., 1966, 43, 581.

(154) E.F. JENNER et C.A. GROB, Helv. chim. Acta, 1953, 36, 1936.

(155) V. MAHADEVAN, F. PHILLIPS et W.O. LUNDBERG, Lipids, 1966, 1, 183.

(156) L. COMEAU, Diplôme d'Etudes Supérieures, Marseille, 1962, p. 32.

(157) C. PAQUOT, D. LEFORT et A. POURCHEZ, Rev. Franç. Corps Gras, 1960, 7, 391.

(158) E.H. PRYDE, D.J. MOORE, H.M. TEETER et J.C. COWAN, J. org. Chem., 1964, 29, 2083.

(159) J. GRAILLE, F. BEDIE et M. NAUDET, Rev. Franç. Corps Gras, 1971, 18, 537.

(160) E. von RUDLOFF, Canad. J. Chem., 1956, 34, 1413.

(161) E. UCCIANI, A. BONFAND, R. LAÏ et M. NAUDET, Bull. Soc. chim., 1969, p. 2826.

(162) A.W. SCHWAB, E.N. FRANKEL, E.J. DUFEK et J.C. COWAN, J. amer. Oil Chemists' Soc., 1972, 49, 75.

Vu et permis d'imprimer
Marseille le

Le Vice-Président de l'Université
M. DUSSARDIER